

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-015771

(43)Date of publication of application : 18.01.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 2/02

H01M 6/16

(21)Application number : 2001-054937

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 28.02.2001

(72)Inventor : SEKINO MASAHIRO  
FUJIWARA MASAFUMI  
SATO ASAKO  
MONMA JUN  
OGUCHI MASAYUKI  
KATO MAKOTO  
HASEBE HIROYUKI

(30)Priority

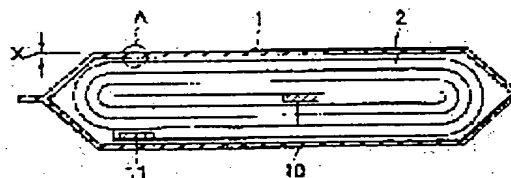
Priority number : 2000131615 Priority date : 28.04.2000 Priority country : JP

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE AND NONAQUEOUS ELECTRLYTE SECONDARY CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte which can restrain expansion of an envelope caused by generation of gas when it is preserved in high temperature and self-discharge at high temperature, and capable of improving charge-discharge cycle property.

SOLUTION: Nonaqueous solvent included in nonaqueous electrolyte contains the fourth component composed of one or more kinds of solvent selected from a group of ethylene carbonate(EC), propylene carbonate(PC),  $\gamma$ -butyrolactone(BL), vinylene carbonate, vinylethylene carbonate, ethylene sulfate, phenylethylene carbonate, 12-crown-4, and tetraethylene glycol dimethyl ether, and when the volume content ratio (vol.%) of EC, PC, BL, and the fourth component are made x, y, z, and p respectively, the relations  $15 \leq x \leq 50$ ,  $2 \leq y \leq 35$ ,  $30 \leq z \leq 85$ , and  $0 < p \leq 5$  are fulfilled.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-15771

(P2002-15771A)

(43) 公開日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 10/40

2/02

6/16

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

2/02

6/16

テマコード\* (参考)

A 5 H 0 1 1

B 5 H 0 2 4

J 5 H 0 2 9

A

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2001-54937(P2001-54937)

(22) 出願日 平成13年2月28日 (2001.2.28)

(31) 優先権主張番号 特願2000-131615(P2000-131615)

(32) 優先日 平成12年4月28日 (2000.4.28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 関野 正宏

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株

式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 藤原 雅史

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株

式会社東芝横浜事業所内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

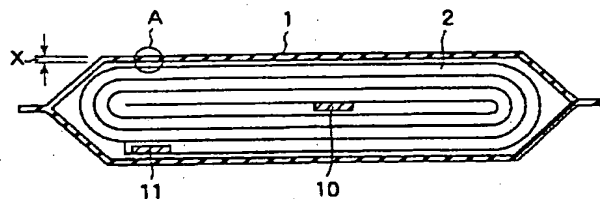
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質及び非水電解質二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高温で貯蔵した際のガス発生を抑制して外装材が膨れるのを抑えることができ、高温環境下での自己放電を抑制することができ、かつ充放電サイクル特性を向上することが可能な非水電解質を提供することを目的とする。

【解決手段】 非水電解質に含まれる非水溶媒は、エチレンカーボネート (E C) と、プロピレンカーボネート (P C) と、 $\gamma$ -ブチロラクトン (B L) と、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、12-クラウン-4及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルよりなる群から選択される1種類以上の溶媒からなる第4成分とを含み、前記非水溶媒全体に対する E C、P C、B L及び前記第4成分の割合 (体積%) をそれぞれ  $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $p$  とした際、 $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < p \leq 5$  を満たすことを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを具備する非水電解質において、

前記非水溶媒は、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、前記以外の第4成分とを含み、

前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及び前記第4成分の割合をそれぞれ $x$ （体積％）、 $y$ （体積％）、 $z$ （体積％）、 $p$ （体積％）とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $p$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < p \leq 5$ を満たすことを特徴とする非水電解質。

【請求項2】 非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを具備する非水電解質において、

前記非水溶媒は、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、12-クラウン-4及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルよりなる群から選択される1種類以上の溶媒からなる第4成分とを含み、

前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及び前記第4成分の割合をそれぞれ $x$ （体積％）、 $y$ （体積％）、 $z$ （体積％）、 $p$ （体積％）とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $p$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < p \leq 5$ を満たすことを特徴とする非水電解質。

【請求項3】 非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを具備する非水電解質において、

前記非水溶媒は、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、ビニレンカーボネートと、前記以外の第5成分とを含み、

前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ビニレンカーボネート及び前記第5成分の割合をそれぞれ $x$ （体積％）、 $y$ （体積％）、 $z$ （体積％）、 $w$ （体積％）、 $q$ （体積％）とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 、前記 $w$ 及び前記 $q$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < w \leq 5$ 、 $0 < q \leq 5$ を満たすことを特徴とする非水電解質。

【請求項4】 非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを具備する非水電解質において、

前記非水溶媒は、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、ビニレンカーボネートと、ビニルエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、12-クラウン-4及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルよりなる群から選択される1種類以上の溶媒からな

る第5成分とを含み、

前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ビニレンカーボネート及び前記第5成分の割合をそれぞれ $x$ （体積％）、 $y$ （体積％）、 $z$ （体積％）、 $w$ （体積％）、 $q$ （体積％）とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 、前記 $w$ 及び前記 $q$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < w \leq 5$ 、 $0 < q \leq 5$ を満たすことを特徴とする非水電解質。

【請求項5】 非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを具備し、前記非水溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びビニレンカーボネートを含み、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びビニレンカーボネートの割合をそれぞれ $x$ （体積％）、 $y$ （体積％）、 $z$ （体積％）、 $w$ （体積％）とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $w$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0.05 \leq w \leq 5$ を満たすことを特徴とする非水電解質。

【請求項6】 厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される電極群と、前記電極群に保持され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含む非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、

前記非水溶媒は、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、前記以外の第4成分とを含み、

前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及び前記第4成分の割合をそれぞれ $x$ （体積％）、 $y$ （体積％）、 $z$ （体積％）、 $p$ （体積％）とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $p$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < p \leq 5$ を満たすことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項7】 厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される電極群と、前記電極群に保持され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含む非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、

前記非水溶媒は、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、12-クラウン-4及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルよりなる群から選択される1種類以上の溶媒からなる第4成分とを含み、

前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及び前記第4成分の割合をそれぞれ $x$ （体積％）、 $y$ （体積％）、 $z$

(体積%)、 $p$  (体積%)とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $p$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < p \leq 5$ を満たすことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項8】 厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される電極群と、前記電極群に保持され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含む非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、

前記非水溶媒は、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、ビニレンカーボネートと、前記以外の第5成分とを含み、

前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ビニレンカーボネート及び前記第5成分の割合をそれぞれ $x$  (体積%)、 $y$  (体積%)、 $z$  (体積%)、 $w$  (体積%)、 $q$  (体積%)とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 、前記 $w$ 及び前記 $q$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < w \leq 5$ 、 $0 < q \leq 5$ を満たすことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項9】 厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される電極群と、前記電極群に保持され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含む非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、

前記非水溶媒は、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、ビニレンカーボネートと、ビニルエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、12-クラウン-4及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルよりなる群から選択される1種類以上の溶媒からなる第5成分とを含み、

前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ビニレンカーボネート及び前記第5成分の割合をそれぞれ $x$  (体積%)、 $y$  (体積%)、 $z$  (体積%)、 $w$  (体積%)、 $q$  (体積%)とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 、前記 $w$ 及び前記 $q$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < w \leq 5$ 、 $0 < q \leq 5$ を満たすことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項10】 前記非水電解質は、液状か、もしくはゲル状の形態を有することを特徴とする請求項6～9いずれか1項記載の非水電解質二次電池。

【請求項11】 厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される正極及び負極と、前記外装材内の前記正極及び前記負極の間に配置され、非水電解液及び前記非水電解液をゲル化させる機能を有するポリマーを含有する電解質層とを具備した非水電解質二次電池において、

前記非水電解液は、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解さ

れるリチウム塩を含み、

前記非水溶媒は、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、前記以外の第4成分とを含み、

前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及び前記第4成分の割合をそれぞれ $x$  (体積%)、 $y$  (体積%)、 $z$  (体積%)、 $p$  (体積%)とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $p$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < p \leq 5$ を満たすことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項12】 厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される正極及び負極と、前記外装材内の前記正極及び前記負極の間に配置され、非水電解液及び前記非水電解液をゲル化させる機能を有するポリマーを含有する電解質層とを具備した非水電解質二次電池において、

前記非水電解液は、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含み、

前記非水溶媒は、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、12-クラウン-4及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルよりなる群から選択される1種類以上の溶媒からなる第4成分とを含み、

前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及び前記第4成分の割合をそれぞれ $x$  (体積%)、 $y$  (体積%)、 $z$  (体積%)、 $p$  (体積%)とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $p$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < p \leq 5$ を満たすことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項13】 厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される正極及び負極と、前記外装材内の前記正極及び前記負極の間に配置され、非水電解液及び前記非水電解液をゲル化させる機能を有するポリマーを含有する電解質層とを具備した非水電解質二次電池において、

前記非水電解液は、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含み、

前記非水溶媒は、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、ビニレンカーボネートと、前記以外の第5成分とを含み、

前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ビニレンカーボネート及び前記第5成分の割合をそれぞれ $x$  (体積%)、 $y$  (体積%)、 $z$  (体積%)、 $w$  (体積%)、 $q$  (体積%)とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 、前記 $w$ 及び前記 $q$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、

$30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < w \leq 5$ 、 $0 < q \leq 5$ を満たすことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項14】 厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される正極及び負極と、前記外装材内の前記正極及び前記負極の間に配置され、非水電解液及び前記非水電解液をゲル化させる機能を有するポリマーを含有する電解質層とを具備した非水電解質二次電池において、

前記非水電解液は、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含み、

前記非水溶媒は、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、γ-ブチロラクトンと、ビニレンカーボネートと、ビニルエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、1,2-クロウン-4及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルよりなる群から選択される1種類以上の溶媒からなる第5成分とを含み、

前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ビニレンカーボネート及び前記第5成分の割合をそれぞれ $x$ （体積％）、 $y$ （体積％）、 $z$ （体積％）、 $w$ （体積％）、 $q$ （体積％）とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 、前記 $w$ 及び前記 $q$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < w \leq 5$ 、 $0 < q \leq 5$ を満たすことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項15】 厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される電極群と、前記電極群に保持され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含む非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、

前記非水溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン及びビニレンカーボネートを含み、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン及びビニレンカーボネートの割合をそれぞれ $x$ （体積％）、 $y$ （体積％）、 $z$ （体積％）、 $w$ （体積％）とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $w$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0.05 \leq w \leq 5$ を満たすことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項16】 厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納され、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極及び負極と、前記外装材内の前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータと、少なくとも前記セパレータに含浸され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含む液状非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、

前記非水溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン及びビニレンカーボネートを含み、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボ

ネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン及びビニレンカーボネートの割合をそれぞれ $x$ （体積％）、 $y$ （体積％）、 $z$ （体積％）、 $w$ （体積％）とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $w$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0.05 \leq w \leq 5$ を満たすことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項17】 厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納され、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極及び負極と、前記外装材内の前記正極及び前記負極の間に配置され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含有する電解質層とを具備した非水電解質二次電池において、

前記非水溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン及びビニレンカーボネートを含み、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン及びビニレンカーボネートの割合をそれぞれ $x$ （体積％）、 $y$ （体積％）、 $z$ （体積％）、 $w$ （体積％）とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $w$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0.05 \leq w \leq 5$ を満たすことを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解質及び非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 現在、携帯電話などの携帯機器向けの非水電解液二次電池として、リチウムイオン二次電池が商品化されている。この電池は、正極にリチウムコバルト酸化物（ $LiCoO_2$ ）、負極に黒鉛質材料や炭素質材料、非水電解液にリチウム塩を溶解した有機溶媒、セパレータに多孔質膜が用いられている。前記電解液の溶媒としては低粘度、低沸点の非水溶媒が用いられている。

【0003】 例えば特開平4-14769号公報には、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとγ-ブチロラクトンからなる混合溶媒を主体とし、γ-ブチロラクトンの比率が溶媒全体の10～50体積％である電解液を備えた非水電解液二次電池が記載されている。この公報では、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合溶媒にγ-ブチロラクトンを添加することにより低温での電解液の伝導度を上げ、円筒形非水電解液二次電池の低温放電特性を改善している。

【0004】 しかしながら、前述した特開平4-14769号公報に記載された非水電解液を備えたリチウムイオン二次電池は、初充電時に負極から多量のガスが発生したり、60℃以上の高温に貯蔵した時に正極と非水電解液が反応して非水電解液の酸化分解が生じ、ガス発生が起きる。よって、電池の厚さを薄くするために、正

極、負極、セパレータ及び非水電解液が収納される外装材の厚さを薄くすると、発生したガスにより外装材が膨れ、変形するという問題点を生じる。外装材が変形すると、電池が電子機器に納まらなくなったり、あるいは電子機器の誤作動を招く恐れがある。さらに、このリチウムイオン二次電池は、高温環境下で自己放電が進みやすく、そのうえサイクル寿命特性も十分なものではない。

【0005】一方、特開平11-97062号公報には、 $\gamma$ -ブチロラクトンの比率が100体積%である溶媒にホウフッ化リチウム ( $\text{LiBF}_4$ ) を溶解させたものを非水電解液として用いることによって、リチウムコバルト複合酸化物を活物質として含む正極が非水電解液により酸化分解されるのを抑制することが開示されている。

【0006】また、電気化学会第67回大会講演要旨集(平成12年3月28日発行)の23頁には、エチレンカーボネートと $\gamma$ -ブチロラクトンを体積比で2:3になるように混合し、得られた溶媒に電解質塩として $\text{LiBF}_4$ または $\text{LiPF}_6$ を溶解した電解液と、多官能アクリレートモノマーの混合液とを重合し、化学架橋することで得られたポリマーゲル電解質を備えたリチウムイオンポリマー二次電池が報告されている。

【0007】しかしながら、 $\gamma$ -ブチロラクトンの比率が100体積%である溶媒に $\text{LiBF}_4$ を溶解させた非水電解液と、エチレンカーボネートと $\gamma$ -ブチロラクトンを体積比で2:3になるように混合し、得られた溶媒に電解質塩として $\text{LiBF}_4$ または $\text{LiPF}_6$ を溶解した電解液は、負極と反応して還元分解が生じやすい。その結果、負極において電流集中が生じやすくなるため、負極表面にリチウム金属が析出したり、あるいは負極界面のインピーダンスが高くなり、負極の充放電効率が低下し、充放電サイクル特性の低下を招く。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高温で貯蔵した際のガス発生を抑制して外装材が膨れるのを抑えることができ、高温環境下での自己放電を抑制することができ、かつ充放電サイクル特性を向上することが可能な非水電解質及び非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係る第1の非水電解質は、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを具備する非水電解質において、前記非水溶媒は、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、前記以外の第4成分とを含み、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及び前記第4成分の割合をそれぞれ $x$ (体積%)、 $y$ (体積%)、 $z$ (体積%)、 $p$ (体積%)とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $p$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、

$2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < p \leq 5$ を満たすことを特徴とするものである。

【0010】本発明に係る第2の非水電解質は、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを具備する非水電解質において、前記非水溶媒は、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、12-クラウン-4及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルよりなる群から選択される1種類以上の溶媒からなる第4成分とを含み、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及び前記第4成分の割合をそれぞれ $x$ (体積%)、 $y$ (体積%)、 $z$ (体積%)、 $p$ (体積%)とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $p$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < p \leq 5$ を満たすことを特徴とするものである。

【0011】本発明に係る第1及び第2の非水電解質において、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $p$ は、それぞれ、 $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 30$ 、 $35 \leq z \leq 85$ 、 $0 < p \leq 5$ を満たすことが好ましく、より好ましい範囲は $20 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 25$ 、 $35 \leq z \leq 75$ 、 $0 < p \leq 4$ で、さらに望ましい範囲は $20 \leq x \leq 40$ 、 $2 \leq y \leq 20$ 、 $55 \leq z \leq 75$ 、 $0 < p \leq 3$ である。

【0012】本発明に係る第3の非水電解質は、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを具備する非水電解質において、前記非水溶媒は、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、ビニレンカーボネートと、前記以外の第5成分とを含み、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ビニレンカーボネート及び前記第5成分の割合をそれぞれ $x$ (体積%)、 $y$ (体積%)、 $z$ (体積%)、 $w$ (体積%)、 $q$ (体積%)とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 、前記 $w$ 及び前記 $q$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < w \leq 5$ 、 $0 < q \leq 5$ を満たすことを特徴とするものである。

【0013】本発明に係る第4の非水電解質は、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを具備する非水電解質において、前記非水溶媒は、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、ビニレンカーボネートと、ビニルエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、12-クラウン-4及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルよりなる群から選択される1種類以上の溶媒からなる第5成分とを含み、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ビニレンカーボネート及び前記第5成分の割合をそれぞれ $x$ (体積%)、 $y$

(体積%)、 $z$  (体積%)、 $w$  (体積%)、 $q$  (体積%)とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 、前記 $w$ 及び前記 $q$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < w \leq 5$ 、 $0 < q \leq 5$ を満たすことを特徴とするものである。

【0014】本発明に係る第3及び第4の非水電解質において、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 、前記 $w$ 及び前記 $q$ は、それぞれ、 $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 30$ 、 $35 \leq z \leq 85$ 、 $0 < w \leq 5$ 、 $0 < q \leq 5$ を満たすことが好ましく、より好ましい範囲は $20 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 25$ 、 $35 \leq z \leq 75$ 、 $0 < w \leq 3$ 、 $0 < q \leq 4$ で、さらに望ましい範囲は $20 \leq x \leq 40$ 、 $2 \leq y \leq 20$ 、 $55 \leq z \leq 75$ 、 $0 < w \leq 2$ 、 $0 < q \leq 3$ である。

【0015】本発明に係る第5の非水電解質は、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを具備し、前記非水溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びビニレンカーボネートを含み、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びビニレンカーボネートの割合をそれぞれ $x$  (体積%)、 $y$  (体積%)、 $z$  (体積%)、 $w$  (体積%)とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $w$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0.05 \leq w \leq 5$ を満たすことを特徴とするものである。

【0016】本発明に係る第5の非水電解質において、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $w$ は、それぞれ、 $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 30$ 、 $35 \leq z \leq 85$ 、 $0.05 \leq w \leq 5$ を満たすことが好ましく、より好ましい範囲は $20 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 25$ 、 $35 \leq z \leq 75$ 、 $0.1 \leq w \leq 3$ で、さらに好ましい範囲は、 $20 \leq x \leq 40$ 、 $3 \leq y \leq 20$ 、 $55 \leq z \leq 75$ 、 $0.2 \leq w \leq 2$ である。

【0017】本発明に係る第1の非水電解質二次電池は、厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される電極群と、前記電極群に保持され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含む非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、前記非水溶媒は、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、前記以外の第4成分とを含み、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及び前記第4成分の割合をそれぞれ $x$  (体積%)、 $y$  (体積%)、 $z$  (体積%)、 $p$  (体積%)とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $p$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < p \leq 5$ を満たすことを特徴とするものである。

【0018】本発明に係る第2の非水電解質二次電池は、厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される電極群と、前記電極群に保持され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含む非水電

解質とを具備した非水電解質二次電池において、前記非水溶媒は、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、12-クラウン-4及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルよりなる群から選択される1種類以上の溶媒からなる第4成分とを含み、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及び前記第4成分の割合をそれぞれ $x$  (体積%)、 $y$  (体積%)、 $z$  (体積%)、 $p$  (体積%)とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $p$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < p \leq 5$ を満たすことを特徴とするものである。

【0019】本発明に係る第3の非水電解質二次電池は、厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される正極及び負極と、前記外装材内の前記正極及び前記負極の間に配置され、非水電解液及び前記非水電解液をゲル化させる機能を有するポリマーを含有する電解質層とを具備した非水電解質二次電池において、前記非水電解液は、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含み、前記非水溶媒は、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、前記以外の第4成分とを含み、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及び前記第4成分の割合をそれぞれ $x$  (体積%)、 $y$  (体積%)、 $z$  (体積%)、 $p$  (体積%)とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $p$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < p \leq 5$ を満たすことを特徴とするものである。

【0020】本発明に係る第4の非水電解質二次電池は、厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される正極及び負極と、前記外装材内の前記正極及び前記負極の間に配置され、非水電解液及び前記非水電解液をゲル化させる機能を有するポリマーを含有する電解質層とを具備した非水電解質二次電池において、前記非水電解液は、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含み、前記非水溶媒は、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、12-クラウン-4及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルよりなる群から選択される1種類以上の溶媒からなる第4成分とを含み、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及び前記第4成分の割合をそれぞれ $x$  (体積%)、 $y$  (体積%)、 $z$  (体積%)、 $p$  (体積%)とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $p$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z$



$\leq 85$ 、 $0 < p \leq 5$ を満たすことを特徴とするものである。

【0021】本発明に係る第1～第4の非水電解質二次電池において、前記x、前記y、前記z及び前記pは、それぞれ、 $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 30$ 、 $35 \leq z \leq 85$ 、 $0 < p \leq 5$ を満たすことが好ましく、より好ましい範囲は $20 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 25$ 、 $35 \leq z \leq 75$ 、 $0 < p \leq 4$ で、さらに望ましい範囲は $20 \leq x \leq 40$ 、 $2 \leq y \leq 20$ 、 $55 \leq z \leq 75$ 、 $0 < p \leq 3$ である。

【0022】本発明に係る第5の非水電解質二次電池は、厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される電極群と、前記電極群に保持され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含む非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、前記非水溶媒は、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、ビニレンカーボネートと、前記以外の第5成分とを含み、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ビニレンカーボネート及び前記第5成分の割合をそれぞれx（体積％）、y（体積％）、z（体積％）、w（体積％）、q（体積％）とした際、前記x、前記y、前記z、前記w及び前記qはそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < w \leq 5$ 、 $0 < q \leq 5$ を満たすことを特徴とするものである。

【0023】本発明に係る第6の非水電解質二次電池は、厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される電極群と、前記電極群に保持され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含む非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、前記非水溶媒は、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、ビニレンカーボネートと、ビニルエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、12-クラウン-4及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルよりなる群から選択される1種類以上の溶媒からなる第5成分とを含み、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ビニレンカーボネート及び前記第5成分の割合をそれぞれx（体積％）、y（体積％）、z（体積％）、w（体積％）、q（体積％）とした際、前記x、前記y、前記z、前記w及び前記qはそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < w \leq 5$ 、 $0 < q \leq 5$ を満たすことを特徴とするものである。

【0024】本発明に係る第7の非水電解質二次電池は、厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される正極及び負極と、前記外装材内の前記正極及び前記負極の間に配置され、非水電解液及び前記非水電解液をゲル化させる機能を有するポリマーを含有する電

解質層とを具備した非水電解質二次電池において、前記非水電解液は、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含み、前記非水溶媒は、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、ビニレンカーボネートと、前記以外の第5成分とを含み、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ビニレンカーボネート及び前記第5成分の割合をそれぞれx（体積％）、y（体積％）、z（体積％）、w（体積％）、q（体積％）とした際、前記x、前記y、前記z、前記w及び前記qはそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < w \leq 5$ 、 $0 < q \leq 5$ を満たすことを特徴とするものである。

【0025】本発明に係る第8の非水電解質二次電池は、厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される正極及び負極と、前記外装材内の前記正極及び前記負極の間に配置され、非水電解液及び前記非水電解液をゲル化させる機能を有するポリマーを含有する電解質層とを具備した非水電解質二次電池において、前記非水電解液は、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含み、前記非水溶媒は、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、ビニレンカーボネートと、ビニルエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、12-クラウン-4及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルよりなる群から選択される1種類以上の溶媒からなる第5成分とを含み、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ビニレンカーボネート及び前記第5成分の割合をそれぞれx（体積％）、y（体積％）、z（体積％）、w（体積％）、q（体積％）とした際、前記x、前記y、前記z、前記w及び前記qはそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < w \leq 5$ 、 $0 < q \leq 5$ を満たすことを特徴とする本発明に係る第5～第8の非水電解質二次電池において、前記x、前記y、前記z、前記w及び前記qは、それぞれ、 $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 30$ 、 $35 \leq z \leq 85$ 、 $0 < w \leq 5$ 、 $0 < q \leq 5$ を満たすことが好ましく、より好ましい範囲は $20 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 25$ 、 $35 \leq z \leq 75$ 、 $0 < w \leq 3$ 、 $0 < q \leq 4$ で、さらに望ましい範囲は $20 \leq x \leq 40$ 、 $2 \leq y \leq 20$ 、 $55 \leq z \leq 75$ 、 $0 < w \leq 2$ 、 $0 < q \leq 3$ である。

【0026】本発明に係る第9の非水電解質二次電池は、厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される電極群と、前記電極群に保持され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含む非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、前記非水溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びビニレンカーボネートを含み、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネー

ト、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びビニレンカーボネートの割合をそれぞれ $x$ （体積％）、 $y$ （体積％）、 $z$ （体積％）、 $w$ （体積％）とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $w$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0.05 \leq w \leq 5$ を満たすことを特徴とするものである。

【0027】本発明に係る第10の非水電解質二次電池は、厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納され、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極及び負極と、前記外装材内の前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータと、少なくとも前記セパレータに含浸され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含む液状非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、前記非水溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びビニレンカーボネートを含み、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びビニレンカーボネートの割合をそれぞれ $x$ （体積％）、 $y$ （体積％）、 $z$ （体積％）、 $w$ （体積％）とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $w$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0.05 \leq w \leq 5$ を満たすことを特徴とするものである。

【0028】本発明に係る第11の非水電解質二次電池は、厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納され、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極及び負極と、前記外装材内の前記正極及び前記負極の間に配置され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含有する電解質層とを具備した非水電解質二次電池において、前記非水溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びビニレンカーボネートを含み、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びビニレンカーボネートの割合をそれぞれ $x$ （体積％）、 $y$ （体積％）、 $z$ （体積％）、 $w$ （体積％）とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $w$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0.05 \leq w \leq 5$ を満たすことを特徴とするものである。

【0029】本発明に係る第9～第11の非水電解質二次電池において、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $w$ は、それぞれ、 $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 30$ 、 $35 \leq z \leq 85$ 、 $0.05 \leq w \leq 5$ を満たすことが好ましく、より好ましい範囲は $20 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 25$ 、 $35 \leq z \leq 75$ 、 $0.1 \leq w \leq 3$ で、さらに望ましい範囲は、 $20 \leq x \leq 40$ 、 $3 \leq y \leq 20$ 、 $55 \leq z \leq 75$ 、 $0.2 \leq w \leq 2$ である。

【0030】本発明に係る第1～第11の非水電解質二次電池において、前記負極は、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含むことが好ましい。

【0031】また、本発明に係る第1～第11の非水電解質二次電池において、前記炭素質物は、メソフェーズピッチ系炭素繊維を含むことが望ましい。

#### 【0032】

【発明の実施の形態】本発明に係る非水電解質二次電池は、厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される電極群と、前記電極群に保持され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含む非水電解質とを具備する。

【0033】前記非水溶媒には、例えば、以下に説明する(A)～(C)のうちのいずれかが使用される。

#### 【0034】(A) 非水溶媒A

この非水溶媒Aは、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、12-クラウン-4及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルよりなる群から選択される1種類以上の溶媒からなる第4成分とを含み、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及び前記第4成分の割合をそれぞれ $x$ （体積％）、 $y$ （体積％）、 $z$ （体積％）、 $p$ （体積％）とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $p$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < p \leq 5$ を満たす。

#### 【0035】(B) 非水溶媒B

この非水溶媒Bは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びビニレンカーボネートを含み、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びビニレンカーボネートの割合をそれぞれ $x$ （体積％）、 $y$ （体積％）、 $z$ （体積％）、 $w$ （体積％）とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $w$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0.05 \leq w \leq 5$ を満たす。

#### 【0036】(C) 非水溶媒C

この非水溶媒Cは、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、ビニレンカーボネートと、ビニルエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、12-クラウン-4及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルよりなる群から選択される1種類以上の溶媒からなる第5成分とを含み、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ビニレンカーボネート及び前記第5成分の割合をそれぞれ $x$ （体積％）、 $y$ （体積％）、 $z$ （体積％）、 $w$ （体積％）、 $q$ （体積％）とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 、前記 $w$ 及び前記 $q$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < w \leq 5$ 、 $0 < q \leq 5$ を満たす。

【0037】前記非水電解質には、液状またはゲル状の形態を有するものを使用することができる。中でも、液状非水電解質が好ましい。液状非水電解質を用いることによって、イオン伝導度を高くすることができるため、正極とセパレータの界面抵抗並びに負極とセパレータの界面抵抗を小さくすることができる。

【0038】前記非水電解質は、例えば、以下の(i)～(iv)に説明する方法で調製される。

【0039】(i) 前述した非水溶媒A～Cのうちのいずれかにリチウム塩を溶解させることにより非水電解質を得る(液状非水電解質)。

【0040】(ii) 前述した非水溶媒A～Cのうちのいずれかとリチウム塩とポリマーとを混合することにより調製されたペーストを成膜した後、乾燥させる。得られた薄膜を正極及び負極の間に介在させて電極群を作製する。この電極群に液状非水電解質を含浸させた後、減圧下で前記薄膜を可塑化させる。

【0041】(iii) 前述した非水溶媒A～Cのうちのいずれかとリチウム塩とゲル化剤とを含むスラリーをセパレータに含浸させた後、前記セパレータを正極及び負極の間に介在させ、ゲル状非水電解質を保持する電極群を得る。

【0042】(iv) 前述した非水溶媒A～Cのうちのいずれかとリチウム塩とゲル化剤とを含むスラリーを正極又は負極に塗布し、この正負極の間にセパレータを介在させることによりゲル状非水電解質を保持する電極群を得る。

【0043】前記ゲル化剤としては、例えば、ポリアクリロニトリル(PAN)を挙げることができる。

【0044】以下、本発明にかかる二次電池の具体例(非水電解質二次電池(i)および非水電解質二次電池(ii))を説明する。

【0045】1. 非水電解質二次電池(i)

この非水電解質二次電池は、厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納され、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極及び負極の間にセパレータが介在された電極群と、少なくとも前記セパレータに含浸され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含む液状非水電解質(非水電解液)とを具備する。

【0046】前記電極群、正極、負極、セパレータ、非水電解質及び外装材について説明する。

【0047】1) 電極群

この電極群では、正極、負極及びセパレータが一体化されていることが好ましい。かかる電極群は、例えば、以下の(i)～(ii)に説明した方法により作製される。

【0048】(i) 正極及び負極をその間にセパレータを介在させて偏平形状に捲回するか、正極及び負極をその間にセパレータを介在させて渦巻き状に捲回した後、径方向に圧縮するか、あるいは正極及び負極をその間にセパレータを介在させて1回以上折り曲げる。得られた

偏平状物の積層方向に加熱成形を施すことにより、正極及び負極に含まれる結着剤を熱硬化させて正極、負極及びセパレータを一体化させ、電極群を得る。

【0049】前記加熱成形は、偏平状物を外装材に収納してから行っても良いし、外装材に収納する前に行っても良い。

【0050】加熱成形を行う雰囲気は、真空を含む減圧雰囲気か、あるいは常圧雰囲気にすることが望ましい。

【0051】成形は、例えば、プレス成形、あるいは成形型への詰め込み等により行うことができる。

【0052】前記加熱成形の温度は、40～120℃の範囲内にすることが好ましい。より好ましい範囲は、60～100℃である。

【0053】前記加熱成形の成形圧は、0.01～20kg/cm<sup>2</sup>の範囲内にすることが望ましい。さらに好ましい範囲は、8～15kg/cm<sup>2</sup>である。

【0054】(ii) 正極及び負極をその間にセパレータを介在させて偏平形状に捲回するか、正極及び負極をその間にセパレータを介在させて渦巻き状に捲回した後、径方向に圧縮するか、あるいは正極及び負極をその間にセパレータを介在させて1回以上折り曲げる。得られた偏平状物に接着性を有する高分子の溶液を含浸させた後、真空乾燥を施すことにより前記溶液中の溶媒を蒸発させる。次いで、加熱成形を施すことにより正極、負極及びセパレータを一体化させ、電極群を得る。このような電極群では、正極及びセパレータがこれらの内部及び境界に点在する接着性を有する高分子により一体化されていると共に、負極及びセパレータがこれらの内部及び境界に点在する接着性を有する高分子により一体化されているため、二次電池の内部抵抗を低く抑えつつ、接着強度を高くすることができる。

【0055】前記加熱成形は、偏平状物を外装材に収納してから行っても良いし、外装材に収納する前に行っても良い。

【0056】前記接着性を有する高分子の溶液は、有機溶媒に接着性高分子を溶解させることにより調製される。

【0057】前記接着性を有する高分子は、非水電解液を保持した状態で高い接着性を維持できるものであることが望ましい。さらに、かかる高分子は、リチウムイオン伝導性が高いとなお好ましい。具体的には、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリアクリレート(PMAA)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリ塩化ビニル(PVC)、またはポリエチレンオキシド(PEO)等を挙げることができる。特に、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。ポリフッ化ビニリデンは、非水電解液を保持することができ、非水電解液を含むと一部ゲル化を生じるため、イオン伝導度をより向上することができる。

【0058】前記溶媒の沸点は、200℃以下であるこ

とが望ましく、さらに好ましい範囲は180℃以下である。沸点の下限値は50℃にすることが好ましく、さらに好ましい下限値は100℃である。

【0059】前記溶液中の接着性を有する高分子の濃度は、0.05～2.5重量%の範囲にすることが好ましい。濃度のより好ましい範囲は、0.1～1.5重量%である。

【0060】前記溶液の注入量は、前記溶液の接着性を有する高分子の濃度が0.05～2.5重量%である場合、電池容量100mAh当たり0.1～2mlの範囲にすることが好ましい。前記注入量のより好ましい範囲は、電池容量100mAh当たり0.15～1mlである。

【0061】前記真空乾燥は、100℃以下で行うことが好ましい。より好ましい真空乾燥温度は、40～100℃である。

【0062】前記電池に含まれる接着性を有する高分子の総量は、電池容量100mAh当たり0.1～6mgにすることが好ましい。接着性を有する高分子の総量のより好ましい範囲は、電池容量100mAh当たり0.2～1mgである。

【0063】2) 正極

この正極は、活物質を含む正極層が集電体の片面もしくは両面に担持された構造を有する。

【0064】前記正極層は、正極活物質、結着剤及び導電剤を含む。

【0065】前記正極活物質としては、種々の酸化物、例えば二酸化マンガン、リチウムマンガン複合酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウム含有鉄酸化物、リチウムを含むバナジウム酸化物や、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどのカルコゲン化合物などを挙げることができる。中でも、リチウム含有コバルト酸化物（例えば、 $\text{LiCoO}_2$ ）、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ）、リチウムマンガン複合酸化物（例えば、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ ）を用いると、高電圧が得られるために好ましい。

【0066】前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。

【0067】前記結着剤は、活物質を集電体に保持させ、かつ活物質同士をつなぐ機能を有する。前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）等を用いることができる。

【0068】前記正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質80～95重量%、導電剤3～20重量%、結着剤2～7重量%の範囲にすることが好ま

しい。

【0069】前記集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、アルミニウム、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。

【0070】中でも、直径3mm以下の孔が10cm<sup>2</sup>当たり1個以上の割合で存在する二次元的な多孔質構造を有する導電性基板を用いることが好ましい。孔の直径は、0.1～1mmの範囲にすることがより好ましい。また、孔の存在割合は、10cm<sup>2</sup>当たり10～20個の範囲にすることがより好ましい。

【0071】前述した直径3mm以下の孔が10cm<sup>2</sup>当たり1個以上の割合で存在する二次元的な多孔質構造を有する導電性基板は、厚さを15～100μmの範囲にすることが好ましい。厚さのより好ましい範囲は、30～80μmである。

【0072】前記正極は、例えば、正極活物質に導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布、乾燥して薄板状にすることにより作製される。

【0073】また、前記電極群を前述した(ii)に説明する方法で作製した場合、前記正極は接着性を有する高分子を更に含有する。

【0074】3) 負極

前記負極は、負極層が集電体の片面もしくは両面に担持された構造を有する。

【0075】前記負極層は、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物及び結着剤を含む。

【0076】前記炭素質物としては、黒鉛、コークス、炭素繊維、球状炭素などの黒鉛質材料もしくは炭素質材料、熱硬化性樹脂、等方性ピッチ、メソフェーズピッチ、メソフェーズピッチ系炭素繊維、メソフェーズ小球体など（特に、メソフェーズピッチ系炭素繊維が容量や充放電サイクル特性が高くなり好ましい）に500～3000℃で熱処理を施すことにより得られる黒鉛質材料または炭素質材料等を挙げることができる。中でも、前記熱処理の温度を2000℃以上にすることにより得られ、(002)面の面間隔d<sub>002</sub>が0.34nm以下である黒鉛結晶を有する黒鉛質材料を用いるのが好ましい。このような黒鉛質材料を炭素質物として含む負極を備えた非水電解質二次電池は、電池容量および大電流放電特性を大幅に向上することができる。前記面間隔d<sub>002</sub>は、0.336nm以下であることが更に好ましい。

【0077】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等を用いることができる。

【0078】前記炭素質物及び前記結着剤の配合割合は、炭素質物90～98重量%、結着剤2～20重量%の範囲であることが好ましい。

【0079】前記集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、銅、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。

【0080】中でも、直径3mm以下の孔が10cm<sup>2</sup>当り1個以上の割合で存在する二次元的な多孔質構造を有する導電性基板を用いることが好ましい。孔の直径は、0.1～1mmの範囲にすることがより好ましい。また、孔の存在割合は、10cm<sup>2</sup>当り10～20個の範囲にすることがより好ましい。

【0081】前述した直径3mm以下の孔が10cm<sup>2</sup>当り1個以上の割合で存在する二次元的な多孔質構造を有する導電性基板は、厚さを10～50μmの範囲にすることが好ましい。

【0082】前記負極は、例えば、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物と結着剤とを溶媒の存在下で混練し、得られた懸濁物を集電体に塗布し、乾燥した後、所望の圧力で1回プレスもしくは2～5回多段階プレスすることにより作製される。

【0083】また、前記電極群を前述した(ii)に説明する方法で作製した場合、前記負極は接着性を有する高分子を更に含有する。

【0084】前記負極層は、前述したリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含むものの他に、アルミニウム、マグネシウム、スズ、けい素等の金属か、金属酸化物か、金属硫化物か、もしくは金属窒化物から選ばれる金属化合物や、リチウム合金を含むものであってもよい。

【0085】前記金属酸化物としては、例えば、スズ酸化物、ケイ素酸化物、リチウムチタン酸化物、ニオブ酸化物、タングステン酸化物等を挙げることができる。

【0086】前記金属硫化物としては、例えば、スズ硫化物、チタン硫化物等を挙げることができる。

【0087】前記金属窒化物としては、例えば、リチウムコバルト窒化物、リチウム鉄窒化物、リチウムマンガン窒化物等を挙げることができる。

【0088】前記リチウム合金としては、例えば、リチウムアルミニウム合金、リチウムスズ合金、リチウム鉛合金、リチウムケイ素合金等を挙げることができる。

【0089】4) セパレータ

このセパレータは、多孔質シートから形成される。

【0090】前記多孔質シートとしては、例えば、多孔質フィルム、もしくは不織布を用いることができる。前記多孔質シートは、例えば、ポリオレフィン及びセルロースから選ばれる少なくとも1種類の材料からなることが好ましい。前記ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンを挙げることができる。中

でも、ポリエチレンか、あるいはポリプロピレン、または両者からなる多孔質フィルムは、二次電池の安全性を向上できるため、好ましい。

【0091】前記多孔質シートの厚さは、30μm以下にすることが好ましく、さらに好ましい範囲は25μm以下である。また、厚さの下限値は5μmにすることが好ましく、さらに好ましい下限値は8μmである。

【0092】前記多孔質シートは、120℃、1時間での熱収縮率を20%以下であることが好ましい。前記熱収縮率は、15%以下にすることがより好ましい。

【0093】前記多孔質シートは、多孔度が30～60%の範囲であることが好ましい。多孔度のより好ましい範囲は、35～50%である。

【0094】前記多孔質シートは、空気透過率が600秒/100cm<sup>3</sup>以下であることが好ましい。空気透過率は、100cm<sup>3</sup>の空気が多孔質シートを透過するのに要した時間(秒)を意味する。空気透過率の上限値は500秒/100cm<sup>3</sup>にすることがより好ましい。また、空気透過率の下限値は50秒/100cm<sup>3</sup>にすることが好ましく、さらに好ましい下限値は80秒/100cm<sup>3</sup>である。

【0095】また、前記電極群を前述した(ii)に説明する方法で作製した場合、前記セパレータは接着性を有する高分子を更に含有する。

【0096】5) 液状非水電解質(非水電解液)  
この液状非水電解質は、リチウム塩が溶解された非水溶媒から構成される。

【0097】前記非水溶媒には、前述した(A)～(C)のうちのいずれかが使用される。まず、非水溶媒Aについて説明する。

【0098】各溶媒の非水溶媒全体に対する割合を前記範囲に規定する理由を説明する。

【0099】a. γ-ブチロラクトン(BL)  
BLの非水溶媒全体に対する比率(z)が30体積%未満であると、高温時にガスが発生し易くなる。また、他の溶媒がいずれも環状カーボネートであるため、BLの比率を30体積%未満にすると、環状カーボネートの比率が相対的に高くなり、溶媒粘度が著しく高くなる。その結果、非水電解液の導電率及び浸透性が大幅に低下するため、充放電サイクル特性及び-20℃付近の低温環境下での放電特性が低下する。一方、比率が85体積%を越えると、負極とBLとの反応が生じるため、充放電サイクル特性が低下する。すなわち、負極(例えば、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物を含むもの)とBLとが反応して非水電解液の還元分解が生じると、負極の表面に充放電反応を阻害する被膜が形成される。その結果、負極において電流集中が生じやすくなるため、負極表面にリチウム金属が析出したり、あるいは負極界面のインピーダンスが高くなり、負極の充放電効率が低下し、充放電サイクル特性の低下を招く。より好ましい比

率は35体積%～85体積%で、さらに好ましい比率は35体積%以上、75体積%以下で、最も好ましい比率は55体積%以上、75体積%以下である。

【0100】b. エチレンカーボネート (EC)

ECの非水溶媒全体に対する比率(x)を15体積%未満にすると、負極表面を保護膜で覆うことが困難になる恐れがあるため、負極とBLとの反応が進み、充放電サイクル特性を十分に改善することが困難になる。一方、ECの比率が50体積%を超えると、非水電解液の粘度が高くなってイオン伝導度が低下する恐れがあるため、充放電サイクル特性及び低温放電特性を十分に改善することが困難になる。ECの比率のより好ましい範囲は20体積%以上、50体積%以下で、さらに好ましい範囲は20体積%以上、40体積%以下である。

【0101】c. プロピレンカーボネート (PC)

PCの非水溶媒全体に対する比率(y)を2体積%未満にすると、負極表面の保護膜を緻密化することが困難になり、負極とBLとの反応が進み、充放電サイクル特性及び低温放電特性を十分に改善することが困難になる。一方、PCの比率が35体積%を超えると、非水電解液の粘度が高くなってイオン伝導度が低下する。また、高温貯蔵時や初充電時のガス発生が顕著になり、充放電サイクル特性を十分に改善することが困難になる。PCの比率のより好ましい範囲は2体積%以上、30体積%以下で、さらに好ましい範囲は2体積%以上、25体積%以下で、さらに好ましい範囲は2体積%以上、20体積%以下である。最も好ましい範囲は3体積%以上、20体積%以下である。

【0102】なお、PCは、初充放電工程中に前記非水溶媒から前記負極の表面へ移動し、前記負極の表面に付着する。従って、初充放電工程が施された二次電池に存在する非水溶媒においては、非水溶媒全体に対するPCの割合が二次電池組立て前より減少する。その減少率は、PCの添加量が少なくなる程、大きくなる。

【0103】d. 第4成分

第4成分の非水溶媒全体に対する比率(p)が5体積%を超えると、高温貯蔵時や初充電時のガス発生が顕著になる恐れがあったり、あるいは負極表面に形成される被膜が厚くなって負極のインピーダンスが増加し、優れた充放電サイクル特性と低温放電特性を得ることが困難になる可能性がある。また、第4成分の非水溶媒全体に対する比率を0.05体積%未満にすると、負極表面に形成される保護膜の緻密度や厚さが不足して充放電サイクル特性と低温放電特性を十分に改善することが困難になったり、あるいは高温貯蔵時の自己放電を抑制できなくなる可能性があることから、第4成分の非水溶媒全体に対する比率は、0.05体積%～5体積%の範囲内にすることが好ましい。

【0104】第4成分としてビニルエチレンカーボネート (VEC) を使用する場合、好ましい範囲は0.05

体積%～5体積%で、さらに好ましい範囲は0.1体積%～4体積%で、最も好ましい範囲は0.2体積%～3体積%である。

【0105】第4成分としてエチレンサルファイト (ES) を使用する場合、好ましい範囲は5体積%以下で、さらに好ましい範囲は3体積%以下で、最も好ましい範囲は1.5体積%以下である。

【0106】第4成分としてフェニルエチレンカーボネート (phEC) を使用する場合、好ましい範囲は5体積%以下で、さらに好ましい範囲は4体積%以下で、最も好ましい範囲は3体積%以下である。

【0107】第4成分として12-クラウン-4を使用する場合、好ましい範囲は5体積%以下で、さらに好ましい範囲は4体積%以下で、最も好ましい範囲は3体積%以下である。

【0108】第4成分としてテトラエチレングリコールジメチルエーテルを使用する場合、好ましい範囲は5体積%以下で、さらに好ましい範囲は4体積%以下で、最も好ましい範囲は3体積%以下である。

【0109】また、第4成分として使用する溶媒のうち特に好ましいのは、ビニレンカーボネート (VC)、ビニルエチレンカーボネート (VEC) である。

【0110】次いで、非水溶媒Bについて説明する。

【0111】各溶媒の非水溶媒全体に対する割合を前記範囲に規定する理由を説明する。

【0112】a.  $\gamma$ -ブチロラクトン (BL)

非水溶媒中のBLの存在比率(z)を30～85体積%にするのは、前述した非水溶媒Aで説明したのと同様な理由によるものである。より好ましい範囲は35体積%以上、85体積%以下で、さらに好ましい範囲は、35体積%以上、75体積%以下で、最も好ましい比率は55体積%以上、75体積%以下である。

【0113】b. エチレンカーボネート (EC)

非水溶媒中のECの存在比率(x)を15～50体積%にするのは、前述した非水溶媒Aで説明したのと同様な理由によるものである。より好ましい範囲は、20体積%以上、50体積%以下で、さらに好ましい範囲は20体積%以上、40体積%以下である。

【0114】c. プロピレンカーボネート (PC)

非水溶媒中のPCの存在比率(y)を2～35体積%にするのは、前述した非水溶媒Aで説明したのと同様な理由によるものである。より好ましい範囲は2体積%以上、30体積%以下で、より好ましい範囲は2体積%以上、25体積%以下で、さらに好ましい範囲は2体積%以上、20体積%以下である。最も好ましい範囲は3体積%以上、20体積%以下である。

【0115】

d. ビニレンカーボネート (VC) VCの非水溶媒全体に対する比率(w)を0.05体積%未満にすると、負極表面の保護膜を緻密化し難くなり、負極とBLとの反

応が進み、充放電サイクル特性及び低温放電特性を十分に改善することが困難になる可能性がある。一方、VCの比率が5体積%を超えると、高温貯蔵時や初充電時のガス発生が顕著になる恐れがあり、充放電サイクル特性を十分に改善することが困難になる可能性がある。VCの比率のより好ましい範囲は0.1体積%以上、3体積%以下で、さらに好ましい範囲は0.2体積%以上、2体積%以下である。

【0116】なお、VCは、初充放電工程中に前記非水溶媒から前記負極の表面へ移動し、前記負極の表面に付着する。従って、初充放電工程が施された二次電池に存在する非水溶媒においては、非水溶媒全体に対するVCの割合が二次電池組立て前より少ない。減少率は、例えば、VCの添加量が1重量%である場合に70~80%となる（つまり、残存率は20~30%）。

【0117】特に、前記非水溶媒における前記x、前記y、前記z及び前記wがそれぞれ $20 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 25$ 、 $35 \leq z \leq 75$ 、 $0.1 \leq w \leq 3$ を満たすことによって、高温貯蔵時のガス発生を抑制する効果をより高くすることができると共に、 $-20^\circ\text{C}$ 付近の低温環境下での放電容量をより向上することができる。更に好ましい非水溶媒は、前記x、前記y、前記z及び前記wがそれぞれ $20 \leq x \leq 40$ 、 $3 \leq y \leq 20$ 、 $55 \leq z \leq 75$ 、 $0.2 \leq w \leq 2$ を満たすものである。

【0118】次いで、非水溶媒Cについて説明する。

【0119】各溶媒の非水溶媒全体に対する割合を前記範囲に規定する理由を説明する。

【0120】a.  $\gamma$ -ブチロラクトン（BL）

非水溶媒中のBLの存在比率（z）を30~85体積%にするのは、前述した非水溶媒Aで説明したのと同様な理由によるものである。より好ましい範囲は、35体積%以上、85体積%以下で、さらに好ましい範囲は35体積%以上、75体積%以下で、最も好ましい比率は55体積%以上、75体積%以下である。

【0121】b. エチレンカーボネート（EC）

非水溶媒中のECの存在比率（x）を15~50体積%にするのは、前述した非水溶媒Aで説明したのと同様な理由によるものである。より好ましい範囲は、20体積%以上、50体積%以下で、さらに好ましい範囲は20体積%以上、40体積%以下である。

【0122】c. プロピレンカーボネート（PC）

非水溶媒中のPCの存在比率（y）を2~35体積%にするのは、前述した非水溶媒Aで説明したのと同様な理由によるものである。より好ましい範囲は2体積%以上、30体積%以下で、さらに好ましい範囲は2体積%以上、25体積%以下で、さらに好ましい範囲は2体積%以上、20体積%以下である。最も好ましい範囲は3体積%以上、20体積%以下である。

【0123】d. ビニレンカーボネート（VC）

非水溶媒中のVCの存在比率（w）が5体積%を超える

と、高温貯蔵時や初充電時のガス発生が顕著になったり、あるいは負極表面に形成される被膜が厚くなって負極のインピーダンスが増加し、優れた充放電サイクル特性と低温放電特性を得ることが困難になる。また、VCの存在比率を0.05体積%未満にすると、負極表面に形成される保護膜の緻密度や厚さが不足して充放電サイクル特性と低温放電特性を十分に改善することが困難になったり、あるいは高温貯蔵時の自己放電を抑制できなくなる可能性があることから、VCの非水溶媒全体に対する比率は、0.05体積%~5体積%の範囲内にするのが好ましい。VCの比率のより好ましい範囲は0.1体積%以上、3体積%以下で、さらに好ましい範囲は0.2体積%以上、2体積%以下である。

【0124】e. 第5成分

第5成分の非水溶媒全体に対する比率（q）が5体積%を超えると、高温貯蔵時や初充電時のガス発生が顕著になったり、あるいは負極表面に形成される被膜が厚くなって負極のインピーダンスが増加し、優れた充放電サイクル特性と低温放電特性を得ることが困難になる。また、第5成分の非水溶媒全体に対する比率を0.05体積%未満にすると、負極表面に形成される保護膜の緻密度や厚さが不足して充放電サイクル特性と低温放電特性を十分に改善することが困難になったり、あるいは高温貯蔵時の自己放電を抑制できなくなる可能性があることから、第5成分の非水溶媒全体に対する比率は、0.05体積%~5体積%の範囲内にするのが好ましい。また、非水溶媒全体に対するVCと第5成分の合計存在比率は、5体積%以下に抑えることが望ましい。

【0125】第5成分としてビニルエチレンカーボネート（VEC）を使用する場合、好ましい範囲は0.05体積%~5体積%で、さらに好ましい範囲は0.1体積%~4体積%で、最も好ましい範囲は0.2体積%~3体積%である。

【0126】第5成分としてエチレンサルファイト（ES）を使用する場合、好ましい範囲は5体積%以下で、さらに好ましい範囲は3体積%以下で、最も好ましい範囲は1.5体積%以下である。

【0127】第5成分としてフェニルエチレンカーボネート（pheC）を使用する場合、好ましい範囲は5体積%以下で、さらに好ましい範囲は4体積%以下で、最も好ましい範囲は3体積%以下である。

【0128】第5成分として12-クラウン-4を使用する場合、好ましい範囲は5体積%以下で、さらに好ましい範囲は4体積%以下で、最も好ましい範囲は3体積%以下である。

【0129】第5成分としてテトラエチレングリコールジメチルエーテルを使用する場合、好ましい範囲は5体積%以下で、さらに好ましい範囲は4体積%以下で、最も好ましい範囲は3体積%以下である。

【0130】また、第5成分として使用する溶媒のうち

特に好ましいのは、ビニルエチレンカーボネート（VEC）である。

【0131】この非水溶媒A～Cに溶解されるリチウム塩としては、例えば、過塩素酸リチウム（ $\text{LiClO}_4$ ）、六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）、ホウフッ化リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）、六フッ化砒素リチウム（ $\text{LiAsF}_6$ ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ）、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム〔 $(\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2))_2$ 〕などを挙げることができる。中でも $\text{LiPF}_6$ かあるいは $\text{LiBF}_4$ を用いるのが好ましい。最も好ましいリチウム塩は、 $\text{LiBF}_4$ である。

【0132】前記リチウム塩の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2.5モル/Lとすることが望ましい。さらに好ましい範囲は、1～2.5モル/Lである。

【0133】前記液状非水電解質には、セパレータとの濡れ性を良くするために、トリオクチルフォスフェート（TOP）のような界面活性剤を含有させることが望ましい。界面活性剤の添加量は、3%以下が好ましく、さらには0.1～1%の範囲内にすることが好ましい。

【0134】前記液状非水電解質の量は、電池単位容量100mAh当たり0.3～0.7gにすることが好ましい。液状非水電解質量のより好ましい範囲は、0.35～0.55g/100mAhである。

【0135】6）外装材（収納容器）  
外装材の形状は、例えば、有底円筒形、有底矩形筒型、袋状等にすることができる。

【0136】この外装材は、例えば、樹脂層を含むシート、金属板、金属フィルム等から形成することができる。

【0137】前記シートに含まれる樹脂層は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等から形成することができる。前記シートとしては、金属層と、前記金属層の両面に配置された保護層とが一体化されたシートを用いることが望ましい。前記金属層は、水分を遮断する役割をなす。前記金属層は、例えば、アルミニウム、ステンレス、鉄、銅、ニッケル等を挙げることができる。中でも、軽量で、水分を遮断する機能が高いアルミニウムが好ましい。前記金属層は、1種類の金属から形成しても良いが、2種類以上の金属層を一体化させたものから形成しても良い。前記2つの保護層のうち、外部と接する保護層は前記金属層の損傷を防止する役割をなす。この外部保護層は、1種類の樹脂層、もしくは2種類以上の樹脂層から形成される。一方、内部保護層は、前記金属層が非水電解液により腐食されるのを防止する役割を担う。この内部保護層は、1種類の樹脂層、もしくは2種類以上の樹脂層から形成される。また、かかる内部保護層の表面に熱可塑性樹脂を配することができる。

【0138】前記金属板及び前記金属フィルムは、例え

ば、鉄、ステンレス、アルミニウムから形成することができる。

【0139】外装材の厚さ（外装材の壁の厚さ）は、0.3mm以下にする。これは次のような理由によるものである。厚さが0.3mmより厚いと、高い重量エネルギー密度及び体積エネルギー密度を得られ難くなる。外装材の厚さの好ましい範囲は、0.25mm以下で、更に好ましい範囲は0.15mm以下で、最も好ましい範囲は0.12mm以下である。また、厚さが0.05mmより薄いと、変形や破損し易くなることから、外装材の厚さの下限値は0.05mmにすることが好ましい。

【0140】外装材の厚さは、以下に説明する方法で測定される。すなわち、外装材の封止部を除く領域において、互いに1cm以上離れて存在する3点を任意に選択し、各点の厚さを測定し、平均値を算出し、この値を外装材の厚さとする。なお、前記外装材の表面に異物（例えば、樹脂）が付着している場合、この異物を除去してから厚さの測定を行う。例えば、前記外装材の表面にPVdFが付着している場合、前記外装材の表面をジメチルホルムアミド溶液で拭き取ることによりPVdFを除去した後、厚さの測定を行う。

【0141】前記外装材の表面の少なくとも一部に接着層を形成し、前記接着層により前記電極群を前記外装材の内面に接着することが望ましい。このような構成にすると、前記電極群の表面に前記外装材を固定することができるため、電解液が電極群と外装材の間に浸透するのを抑えることができる。

【0142】前記二次電池には、15℃～80℃の温度条件下で、0.05C以上、0.8C以下のレートで初充電を施すことが好ましい。この条件での充電は1サイクルのみでも良いし、2サイクル以上行ってもよい。また、初充電前に15℃～80℃の温度条件下に1時間～20時間程度保管してもよい。

【0143】ここで、1Cとは公称容量（Ah）を1時間で放電するために必要な電流値である。

【0144】前記初充電の温度を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。初充電温度が15℃未満であると、液状非水電解質の粘度が高いままであるために液状非水電解質を正極、負極及びセパレータに均一に含浸させることが困難になり、内部インピーダンスが増加し、また活物質の利用率が低下する。一方、初充電温度が80℃を超えると、正極及び負極に含まれる結着剤が劣化する。好ましい充電温度の範囲は15～60℃であり、さらに好ましい範囲は20～50℃である。

【0145】初充電のレートを0.05～0.8Cの範囲にすることによって、充電による正極と負極の膨張を適度に遅くすることができるため、正極及び負極に液状非水電解質を均一に浸透させることができる。好ましい



初充電のレートは、0.05~0.5Cである。

【0146】このような工程を具備することによって、電極やセパレータの空隙に液状非水電解質を均一に含浸させることができるため、二次電池の内部インピーダンスを小さくすることができる。その結果、活物質の利用率を増大させることができるため、実質的な電池の容量を大きくすることができる。また、電池の充放電サイクル特性及び大電流放電特性を向上させることができる。

【0147】本発明に係る非水電解質二次電池(1)の一例である薄型リチウムイオン二次電池を図1及び図2を参照して詳細に説明する。

【0148】図1は、本発明に係る非水電解質二次電池(1)の一例である薄型リチウムイオン二次電池を示す断面図、図2は図1のA部を示す拡大断面図である。

【0149】図1に示すように、厚さXが0.3mm以下である外装材1内には、電極群2が収納されている。前記電極群2は、正極、セパレータおよび負極からなる積層物が扁平形状に捲回された構造を有する。前記積層物は、図2に示すように、(図の下側から)セパレータ3、正極層4と正極集電体5と正極層4を備えた正極6、セパレータ3、負極層7と負極集電体8と負極層7を備えた負極9、セパレータ3、正極層4と正極集電体5と正極層4を備えた正極6、セパレータ3、負極層7と負極集電体8を備えた負極9がこの順番に積層されたものからなる。前記電極群2は、最外層に前記負極集電体8が位置している。帯状の正極リード10は、一端が前記電極群2の前記正極集電体5に接続され、かつ他端が前記外装材1から延出されている。一方、帯状の負極リード11は、一端が前記電極群2の前記負極集電体8に接続され、かつ他端が前記外装材1から延出されている。

【0150】次いで、本発明に係る非水電解質二次電池(11)を説明する。

【0151】この非水電解質二次電池は、厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される電極群とを具備する。前記電極群は、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する負極と、前記正極及び前記負極の間に配置され、非水電解液およびこの非水電解液をゲル化させる機能を持つポリマーを含む電解質層とを含む。

【0152】外装材、正極、負極および非水電解液には、前述した非水電解質二次電池(1)において説明したのと同様なものが用いられる。

【0153】前記電解質層は、例えば、以下に説明する方法で作製される。まず、非水電解液をゲル化させる機能を持つポリマー及び非水電解液を混合することにより調製されたペーストを成膜した後、乾燥させる。得られた薄膜を正極及び負極の間に介在させて電極群を作製する。この電極群に非水電解液を含浸させた後、減圧下で前記薄膜を可塑化させることにより前記電解質層を得

る。

【0154】前記ポリマーは、熱可塑性を有することが好ましい。かかるポリマーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリアクリレート(PMMA)及びポリビニリデンフルオライドヘキサフルオロプロピレン(PVdF-HFP)から選ばれる少なくとも1種類を用いることができる。

【0155】前記二次電池には、15℃~80℃の温度条件下で、0.05C以上、0.8C以下のレートで初充電を施すことが好ましい。この条件での充電は1サイクルのみでも良いし、2サイクル以上行ってもよい。また、初充電前に15℃~80℃の温度条件下に1時間~20時間程度保管してもよい。

【0156】以上説明した本発明に係る非水電解質二次電池は、厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される電極群と、前記電極群に保持され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含む非水電解質とを具備する。前記非水溶媒は、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、γ-ブチロラクトン(BL)及びビニレンカーボネート(VC)を含み、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン及びビニレンカーボネートの割合をそれぞれx(体積%)、y(体積%)、z(体積%)、w(体積%)とした際、前記x、前記y、前記z及び前記wはそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0.05 \leq w \leq 5$ を満たす。

【0157】非水電解質二次電池の重量エネルギー密度及び体積エネルギー密度を向上するためには、外装材の厚さを0.3mm以下にすることが不可欠である。しかしながら、厚さが0.3mm以下の外装材は、外装材内に発生したガスにより膨らみやすいという問題点を有する。

【0158】前記非水溶媒全体に対するγ-ブチロラクトンの割合を30体積%以上、85体積%以下にすることによって、高温条件下での貯蔵や、初充電の際に正極活物質と非水電解液が反応して非水電解液が酸化分解するのを抑制することができる。その結果、ガス発生量を少なくすることができるため、外装材が膨れるのを抑えることができる。

【0159】また、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネートの割合を15体積%以上、50体積%以下にし、プロピレンカーボネートの割合を2体積%以上、35体積%以下にし、かつビニレンカーボネートの割合を0.05体積%以上、5体積%以下にすることによって、負極の表面に緻密な保護膜を形成することができる。その結果、負極とγ-ブチロラクトンが反応して非水電解質の還元分解が生じるのを抑制することができる。

ため、負極の界面インピーダンスの上昇を抑制することができ、充放電サイクル寿命及び低温放電特性を向上することができる。仮に、EC及びBLからなる非水溶媒にPC及びVCのうちのいずれか一方のみを添加すると、負極表面に形成される保護膜の緻密性が不十分なものとなって負極と $\gamma$ -ブチロラクトンとの反応を十分に抑制することが困難となる。従って、PC及びVCのうちのいずれか一方と、ECと、BLとから構成される非水溶媒を含む非水電解質を備えた二次電池は、長寿命を得ることができない。

【0160】以上説明したように、本発明によれば、重量エネルギー密度及び体積エネルギー密度の向上を図ることが可能で、高温貯蔵時及び初充電時のガス発生が抑制され、かつ充放電サイクル寿命及び低温放電特性に優れた非水電解質二次電池を実現することができる。

【0161】本発明に係る非水電解質二次電池は、厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納され、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極及び負極と、前記外装材内の前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータと、少なくとも前記セパレータに含浸され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含む液状非水電解質とを具備する。前記非水溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びビニレンカーボネートを含み、前記非水溶媒全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びビニレンカーボネートの割合をそれぞれ $x$ （体積％）、 $y$ （体積％）、 $z$ （体積％）、 $w$ （体積％）とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $w$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0.05 \leq w \leq 5$ を満たす。

【0162】このような二次電池によれば、液状非水電解質を用いているため、イオン伝導度を高くすることができ、正極とセパレータの界面抵抗並びに負極とセパレータの界面抵抗を小さくすることができる。その結果、充放電サイクル寿命及び低温放電特性をより一層向上させることができるため、重量エネルギー密度及び体積エネルギー密度の向上を図ることが可能で、高温貯蔵時及び初充電時のガス発生が抑制され、かつ充放電サイクル寿命及び低温放電特性が飛躍的に改善された非水電解質二次電池を実現することができる。

【0163】本発明に係る別の非水電解質二次電池は、厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される電極群と、前記電極群に保持され、非水溶媒A及び前記非水溶媒Aに溶解されるリチウム塩を含む非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、前記非水溶媒Aは、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、ビニレンカーボネートと、ビニルエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、12-クラウン-4及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルよ

りなる群から選択される1種類以上の溶媒からなる第4成分とを含み、前記非水溶媒A全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及び前記第4成分の割合をそれぞれ $x$ （体積％）、 $y$ （体積％）、 $z$ （体積％）、 $p$ （体積％）とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 及び前記 $p$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < p \leq 5$ を満たすことを特徴とするものである。

【0164】 $\gamma$ -ブチロラクトンを含む非水電解質は、初充電や高温貯蔵時のガス発生を抑える効果を有するものの、高温貯蔵時に自己放電が進みやすくなり、貯蔵後、再充電した際の容量回復率の低下を招く。本発明に係る二次電池によれば、初充電及び高温貯蔵時のガス発生を抑制しつつ、高温貯蔵時の自己放電の進行を抑え、かつ充放電サイクル特性を向上することが可能になる。

【0165】特に、非水溶媒Aにおける $x$ 、 $y$ 、 $z$ 及び $p$ を、それぞれ、 $20 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 25$ 、 $35 \leq z \leq 75$ 、 $0 < p \leq 4$ 、さらに望ましくは $20 \leq x \leq 40$ 、 $2 \leq y \leq 20$ 、 $55 \leq z \leq 75$ 、 $0 < p \leq 3$ にすることによって、初充電時および高温貯蔵時のガス発生を抑制しつつ、自己放電特性と充放電サイクル特性の双方をより改善することができる。

【0166】本発明に係るさらに別の非水電解質二次電池は、厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される電極群と、前記電極群に保持され、非水溶媒C及び前記非水溶媒Cに溶解されるリチウム塩を含む非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、前記非水溶媒Cは、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\gamma$ -ブチロラクトンと、ビニレンカーボネートと、ビニルエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、12-クラウン-4及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルよりなる群から選択される1種類以上の溶媒からなる第5成分とを含み、前記非水溶媒C全体に対するエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ビニレンカーボネート及び前記第5成分の割合をそれぞれ $x$ （体積％）、 $y$ （体積％）、 $z$ （体積％）、 $w$ （体積％）、 $q$ （体積％）とした際、前記 $x$ 、前記 $y$ 、前記 $z$ 、前記 $w$ 及び前記 $q$ はそれぞれ $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0 < w \leq 5$ 、 $0 < q \leq 5$ を満たすことを特徴とするものである。

【0167】このような二次電池によれば、初充電及び高温貯蔵時のガス発生を抑制しつつ、高温貯蔵時の自己放電の進行を抑え、かつ充放電サイクル特性を向上することが可能になる。

【0168】特に、非水溶媒Cにおける $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $w$ および $q$ を、それぞれ、 $20 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 25$ 、 $35 \leq z \leq 75$ 、 $0 < w \leq 3$ 、 $0 < q \leq 4$ 、さらに望ましくは $20 \leq x \leq 40$ 、 $2 \leq y \leq 20$ 、 $55 \leq z \leq 75$ 、 $0 < w \leq 2$ 、 $0 < q \leq 3$ にすることによって、初

充電時および高温貯蔵時のガス発生を抑制しつつ、自己放電特性と充放電サイクル特性の双方をより改善することができる。

【0169】

【実施例】以下、本発明の実施例を前述した図面を参照して詳細に説明する。

【0170】（実施例1）

<正極の作製>まず、リチウムコバルト酸化物（ $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ；但し、 $x$ は $0 < x \leq 1$ である）粉末91重量%をアセチレンブラック3重量%、グラファイト3重量%及び結着剤としてポリフッ化ビニリデン（ $\text{PVdF}$ ）3重量%と溶媒として $N$ -メチル-2-ピロリドン（ $\text{NMP}$ ）を加えて混合し、スラリーを調製した。前記スラリーを厚さが $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した後、乾燥し、プレスすることにより電極密度が $3\text{g}/\text{cm}^3$ で、正極層が集電体の両面に担持された構造の正極を作製した。

【0171】<負極の作製>炭素質材料として3000℃で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維（繊維径が $8\mu\text{m}$ 、平均繊維長が $20\mu\text{m}$ 、平均面間隔

（ $d_{002}$ ）が $0.3360\text{nm}$ ）の粉末を93重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（ $\text{PVdF}$ ）7重量%とを混合し、スラリーを調製した。前記スラリーを厚さが $12\mu\text{m}$ の銅箔からなる集電体の両面に塗布し、乾燥し、プレスすることにより電極密度が $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ で、負極層が集電体に担持された構造の負極を作製した。

【0172】<セパレータ>厚さが $25\mu\text{m}$ 、 $120^\circ\text{C}$ 、1時間での熱収縮が20%で、多孔度が50%のポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータを用意した。

【0173】<非水電解液の調製>エチレンカーボネート（ $\text{EC}$ ）、プロピレンカーボネート（ $\text{PC}$ ）、 $\gamma$ -ブチロラクトン（ $\text{BL}$ ）及びビニレンカーボネート（ $\text{VC}$ ）を体積比率（ $\text{EC}:\text{PC}:\text{BL}:\text{VC}$ ）が25:2:72:1になるように混合して非水溶媒を調製した。得られた非水溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）をその濃度が1.5モル/Lになるように溶解させて、非水電解液を調製した。

【0174】<電極群の作製>前記正極の集電体に帯状の正極リードを溶接し、前記負極の集電体に帯状の負極リードを溶接した後、前記正極及び前記負極をその間に前記セパレータを介して渦巻き状に捲回した後、偏平状に成形し、電極群を作製した。

【0175】この電極群を $90^\circ\text{C}$ に加熱しながら $13\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で25秒間プレス成形を施し、前記正極、前記負極及び前記セパレータを一体化させた。

【0176】アルミニウム箔の両面をポリプロピレンで覆った厚さ $100\mu\text{m}$ のラミネートフィルムを袋状に成形し、これに前記電極群を収納した。

【0177】次いで、前記ラミネートフィルム内の電極群に $80^\circ\text{C}$ で真空乾燥を12時間施すことにより前記電極群及び前記ラミネートフィルムに含まれる水分を除去した。

【0178】前記ラミネートフィルム内の電極群に前記非水電解液を電池容量1Ah当たりの量が4.8gとなるように注入し、前述した図1、2に示す構造を有し、厚さが3.6mm、幅が35mm、高さが62mmの薄型非水電解質二次電池を組み立てた。

【0179】この非水電解質二次電池に対し、初充放電工程として以下の処置を施した。まず、 $45^\circ\text{C}$ の高温環境下に2h放置した後、その環境下で0.2C（104mA）で4.2Vまで定電流・定電圧充電を15時間行った。その後、7日間に亘り $20^\circ\text{C}$ で放置した。さらに $20^\circ\text{C}$ の環境下で0.2Cで3.0Vまで放電し、非水電解質二次電池を製造した。

【0180】（実施例2～22）非水溶媒の組成を下記表1に示すように変更すること以外は、前述した実施例1と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0181】（比較例1～11）非水溶媒の組成及びリチウム塩を下記表2に示すように変更すること以外は、前述した実施例1と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0182】得られた実施例1～22及び比較例1～11の二次電池について、以下に説明する方法で電池特性を評価した。

【0183】1） $20^\circ\text{C}$ 環境下での400サイクル後の容量維持率

$20^\circ\text{C}$ の環境下で1Cレートでの4.2V定電流・定電圧の3時間充電と、1Cレートの3.0V放電のサイクルを繰り返し、400サイクル後の容量維持率と、400サイクル中の最大放電容量を測定した。その結果を下記表1、2に併記する。

【0184】2） $45^\circ\text{C}$ 環境下での200サイクル後の容量維持率

$45^\circ\text{C}$ の環境下で1Cの電流での4.2V定電流・定電圧の3時間充電と1Cの電流での3.0V放電のサイクルを繰り返し200サイクル後の容量維持率を測定し、その結果を下記表1、2に併記する。

【0185】3） $65^\circ\text{C}$ 環境下における自己放電特性  
高温環境下での自己放電特性を調べるため、 $20^\circ\text{C}$ の環境下で0.2Cの電流での4.2V定電流・定電圧の10時間充電と0.2Cの電流での3.4V定電流・定電圧の10時間放電後、 $65^\circ\text{C}$ の恒温槽に放置し、電池電圧をモニターし、自己放電により電池電圧が2.5Vに達するまでに要した時間を計測し、その結果を下記表1、2に併記する。

【0186】4） $85^\circ\text{C}$ 環境下に貯蔵した際の膨れ  
高温環境下かつ充電状態での貯蔵による電池膨れを調べるために、 $20^\circ\text{C}$ の環境下で1Cの電流での4.2V定

電流・定電圧の3時間充電後、85℃の恒温槽に120時間電池を放置した。その後、電池を恒温槽から取り出し、20℃の環境下に電池を2時間放置してから膨れを表1

測定し、その結果を下記表1、2に併記する。

【0187】

【表1-1】

	非水溶媒の組成(体積%)				電解質	電解質濃度 (mol/L)	最大放電容量 (Ah)	容量維持率 400サイクル/ 20℃(%)	容量維持率 200サイクル/ 45℃(%)	貯蔵特性 (day)	85℃貯蔵後 膨れ(%)
	EC	PC	BL	VC							
実施例1	25	2	72	1	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	77	45	11	2
実施例2	25	9	65	1	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	84	50	11	2
実施例3	20	18	60	2	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	83	60	20以上	3
実施例4	22	11	66	1	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	82	51	11	1
実施例5	25	23	50	2	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	84	62	20以上	2
実施例6	30	9	60	1	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	83	51	11	2
実施例7	30	9.9	60	0.1	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	80	42	10	3
実施例8	31	2	62	5	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	79	50	20以上	1
実施例9	15	30	50	5	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	77	40	20以上	4
実施例10	15	30	54.9	0.1	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	75	45	10	3

【0188】

表1(つづき)

【表1-2】

	非水溶媒の組成(体積%)				電解質	電解質濃度 (mol/L)	最大放電容量 (Ah)	容量維持率 400サイクル/ 20℃(%)	容量維持率 200サイクル/ 45℃(%)	貯蔵特性 (day)	85℃貯蔵後 膨れ(%)
	EC	PC	BL	VC							
実施例11	30	30	35	5	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	82	47	20以上	3
実施例12	34.9	30	35	0.1	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	77	44	11	4
実施例13	15	2	78	5	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	77	40	20以上	2
実施例14	15	2	82.9	0.1	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	75	38	9	1
実施例15	50	2	43	5	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	82	43	20以上	2
実施例16	50	2	47.9	0.1	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	84	40	10	1
実施例17	50	10	35	5	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	83	50	20以上	2
実施例18	50	14.9	35	0.1	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	83	50	10	2
実施例19	33	33	33	1	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	79	63	13	4
実施例20	21	35	42	2	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	78	65	20以上	3
実施例21	22	33	44	1	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	70	62	12	10
実施例22	30	10	59.97	0.03	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	70	42	10	3

【0189】

【表2】

表 2

	非水溶媒の組成(体積%)	電解質	電解質 濃度 (mol/L)	最大 放電容量 (Ah)	容量維持率 400 サイクル 20°C(%)	容量維持率 200 サイクル 45°C(%)	貯蔵 特性 (day)	85°C 貯蔵後 膨れ(%)
比較例1	100%BL	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.30	0.1	0.1	1	1
比較例2	25%EC, 50%BL, 25%MEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.30	0.1	0.1	4	100
比較例3	75%EC, 25%BL	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.40	30	0.1	5	20
比較例4	1%EC, 99%BL	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.35	0.1	0.1	1	10
比較例5	25%EC, 75%MEC	LiPF <sub>6</sub>	1.5	0.52	0.1	0.1	20 以上	50
比較例6	30%EC, 60%BL, 10%PC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	65	15	3	5
比較例7	33%EC, 65%BL, 1%PC, 1%VC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	70	20	9	1
比較例8	28%EC, 56%BL, 10%PC, 6%VC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	70	0.1	20 以上	6
比較例9	25%EC, 50%BL, 25%PC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.50	65	15	5	6
比較例10	22%EC, 44%BL, 34%PC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.50	55	15	5	10
比較例11	33%EC, 66%BL, 1%VC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	50	10	9	1

【0190】表1及び表2から明らかなように、EC、PC、BL及びVCの割合が $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0.05 \leq w \leq 5$ を満たす非水溶媒を含む液状非水電解質を備える実施例1～22の二次電池は、高い放電容量が得られ、室温並びに高温での容量維持率が高く、高温環境下での自己放電が抑えられ、かつ高温貯蔵時の膨れが小さいことがわかる。特に、実施例2～7、11、15～18の二次電池は、400サイクル後の容量維持率が80%以上であることがわかる。

【0191】これに対し、比較例1～11の二次電池は、いずれも室温並びに高温での容量維持率が実施例1～22に比べて低くなることがわかる。

【0192】また、実施例1の二次電池について、前記初充放電工程後、5時間以上回路を開放して十分に電位を落ち着かせた後、Ar濃度が99.9%以上、かつ露点が一50°C以下のグローブボックス内で分解し、電極群を取り出した。前記電極群を遠沈管につめ、ジメチルスルホキシド(DMSO)-d<sub>6</sub>を加えて密封し、前記グローブボックスより取り出し、遠心分離を行った。その後、前記グローブボックス内で、前記遠沈管から前記電解液と前記DMSO-d<sub>6</sub>の混合溶液を採取した。前記混合溶媒を5mmφのNMR用試料管に0.5ml程度入れ、NMR測定を行った。前記NMR測定に用いた装置は日本電子株式会社製JNM-LA400WBであり、観測核は<sup>1</sup>H、観測周波数は400MHz、基準物質にはジメチルスルホキシド(DMSO)-d<sub>5</sub>(2.5ppm)の内部標準を使用した。測定温度は25°Cとした。<sup>1</sup>HNMRスペクトルではECに対応するピークが4.5ppm付近、VCに対応するピークが7.7ppm付近に観測され、初充放電工程後の実施例1の二次電池に存在する非水溶媒中にVCが含まれていることを確認できた。また、前記ECのNMR積分強度に対して前記VCのNMR積分強度の比を求めたところ、非水溶

媒全体に対するVCの割合が二次電池組立て前より減少していることがわかった。

【0193】(実施例23)

<非水電解液の調製>エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、γ-ブチロラクトン(BL)及びビニレンカーボネート(VC)を体積比率(EC:PC:BL:VC)が25:9:65:1になるように混合して非水溶媒を調製した。得られた非水溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)をその濃度が1.5モル/Lになるように溶解させて、非水電解液を調製した。

【0194】<電極群の作製>前述した実施例1で説明したのと同様にして扁平状の電極群を作製した。この電極群に前述した実施例1で説明したのと同様な条件で加熱プレスをし、前記正極、前記負極及び前記セパレータを一体化させた。

【0195】厚さが300μmのアルミニウムシートを厚さが4mm、幅が34mm、高さが58mmの直方体の缶に成形し、これに前記電極群を収納した。

【0196】次いで、前記アルミニウム缶内の電極群に前述した実施例1で説明したのと同様な条件で真空乾燥を施すことにより前記電極群及び前記ラミネートフィルムに含まれる水分を除去した。

【0197】前記アルミニウム缶内の電極群に前記非水電解液を電池容量1Ah当たりの量が4.8gとなるように注入し、薄型非水電解質二次電池を組み立てた。

【0198】この非水電解質二次電池に対し、前述した実施例1で説明したのと同様な条件で初充放電工程を施し、非水電解質二次電池を製造した。

【0199】(実施例24～28)非水溶媒の組成を下記表3に示すように変更すること以外は、前述した実施例23と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0200】(比較例12～17)非水溶媒の組成及び

リチウム塩を下記表3に示すように変更すること以外は、前述した実施例23と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0201】得られた実施例23～28及び比較例12～17の二次電池について、前述した実施例1で説明したのと同様な条件で、室温並びに45℃での容量維持

表3

	非水溶媒の組成(体積%)	電解質	電解質 濃度 (mol/L)	最大 放電容量 (Ah)	容量維持率 400 サイクル 20℃(%)	容量維持率 200 サイクル 45℃(%)	貯蔵 特性 (day)	85℃ 貯蔵後 膨れ(%)
実施例23	25%EC, 65%BL, 9%PC, 1%VC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	83	52	11	1
実施例24	20%EC, 60%BL, 18%PC, 2%VC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	83	61	20 以上	2
実施例25	22%EC, 66%BL, 11%PC, 1%VC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	80	50	11	1
実施例26	25%EC, 50%BL, 23%PC, 2%VC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	83	60	20 以上	2
実施例27	30%EC, 60%BL, 9%PC, 1%VC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	83	50	11	1
実施例28	22%EC, 44%BL, 33%PC, 1%VC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	81	60	12	4
比較例12	100%BL	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.30	0.1	0.1	1	1
比較例13	25%EC, 50%BL, 25%MEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.30	0.1	0.1	3	30
比較例14	75%EC, 25%BL	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.40	30	0.1	5	8
比較例15	1%EC, 99%BL	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.35	0.1	0.1	1	6
比較例16	25%EC, 75%MEC	LiPF <sub>6</sub>	1.5	0.52	0.1	0.1	20 以上	10
比較例17	30%EC, 60%BL, 10%PC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	65	14	4	3

【0203】表3から明らかなように、EC、PC、BL及びVCの割合が $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 30$ 、 $35 \leq z \leq 85$ 、 $0.05 \leq w \leq 5$ を満たす非水溶媒を含む液状非水電解質を備える実施例23～28の二次電池は、高い放電容量が得られ、室温並びに高温環境下での容量維持率が高く、高温貯蔵時の自己放電が抑えられ、かつ高温貯蔵時の膨れが小さいことがわかる。

【0204】これに対し、比較例12～17の二次電池は、いずれも室温並びに高温での容量維持率が実施例23～28に比べて低くなることがわかる。

【0205】(実施例29)

<非水電解質の調製>エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、γ-ブチロラクトン(BL)及びビニレンカーボネート(VC)を体積比率(EC:PC:BL:VC)が25:9:65:1になるように混合して非水溶媒を調製した。得られた非水溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)をその濃度が1.5モル/Lになるように溶解させて、非水電解液を調製した。この非水電解液と、ポリビニリデンフルオリドヘキサフルオロプロピレン(PVdF-HEP)をテトラヒドロキシフラン(THF)に溶解して得た溶液とを混合させてペーストを調製した。得られたペーストを基板に塗布した後、乾燥させることにより薄膜を得た。

率、最大放電容量、65℃環境下での貯蔵特性および85℃での膨れを測定し、その結果を下記表3に併記する。

【0202】

【表3】

【0206】<電極群の作製>前述した実施例1で説明したのと同様な正極の集電体に帯状の正極リードを溶接し、前述した実施例1で説明したのと同様な負極の集電体に帯状の負極リードを溶接した後、前記正極及び前記負極をその間に前記薄膜を介して渦巻き状に捲回した後、扁平状に成形し、電極群を作製した。

【0207】この電極群を前述した非水電解液に浸漬させ、減圧下で薄膜を可塑性化させることにより正極と負極の間に電解質層が介在された電極群を得た。

【0208】アルミニウム箔の両面をポリプロピレンで覆った厚さ100μmのラミネートフィルムを袋状に成形し、これに前記電極群を収納し、厚さが3.6mm、幅が35mm、高さが62mmの薄型非水電解質二次電池を組み立てた。

【0209】この非水電解質二次電池に対し、初充放電工程として以下の処置を施した。まず、45℃の高温環境下に2h放置した後、その環境下で0.2C(84mA)で4.2Vまで定電流・定電圧充電を1.5時間行った。その後、7日間に亘り20℃で放置した。さらに20℃の環境下で0.2Cで3.0Vまで放電し、非水電解質二次電池を製造した。

【0210】(実施例30～34)非水溶媒の組成を下記表4に示すように変更すること以外は、前述した実施例29と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造し

た。

【0211】（比較例18～24）非水溶媒の組成及びリチウム塩を下記表4に示すように変更すること以外は、前述した実施例29と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0212】得られた実施例29～34及び比較例18～24の二次電池について、以下に説明する方法で電池特性を評価した。

【0213】1）20℃環境下での300サイクル後の容量維持率

20℃の環境下で1Cレートでの4.2V定電流・定電圧の3時間充電と、1Cレートの3.0V放電のサイクルを繰り返し、300サイクル後の容量維持率と、300サイクル中の最大放電容量を測定した。その結果を下記表4に併記する。

【0214】2）45℃環境下での200サイクル後の

表4

	非水溶媒の組成(体積%)	電解質	電解質濃度(mol/L)	最大放電容量(Ah)	容量維持率300サイクル/20℃(%)	容量維持率200サイクル/45℃(%)	貯蔵特性(day)	85℃貯蔵後膨れ(%)
実施例29	25%EC, 65%BL, 9%PC, 1%VC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	80	47	13	1
実施例30	20%EC, 60%BL, 18%PC, 2%VC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	79	55	20以上	2
実施例31	22%EC, 66%BL, 11%PC, 1%VC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	78	45	13	1
実施例32	25%EC, 50%BL, 23%PC, 2%VC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	80	55	20以上	2
実施例33	30%EC, 60%BL, 9%PC, 1%VC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	79	45	13	1
実施例34	22%EC, 44%BL, 33%PC, 1%VC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	68	55	14	5
比較例18	100%BL	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.20	0.1	0.1	1	1
比較例19	25%EC, 60%BL, 25%MEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.20	0.1	0.1	4	30
比較例20	75%EC, 25%BL	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.30	20	0.1	5	8
比較例21	40%EC, 60%BL	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	20	0.1	3	6
比較例22	25%EC, 75%MEC	LiPF <sub>6</sub>	1.5	0.42	0.1	0.1	20以上	10
比較例23	30%EC, 60%BL, 10%PC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	60	13	4	3
比較例24	25%EC, 50%BL, 25%PC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.40	60	16	5	4

【0218】表4から明らかなように、EC、PC、BL及びVCの割合が $15 \leq x \leq 50$ 、 $2 \leq y \leq 35$ 、 $30 \leq z \leq 85$ 、 $0.05 \leq w \leq 5$ を満たす非水溶媒を含むゲル状非水電解質を備える実施例29～34の二次電池は、高い放電容量が得られ、室温並びに高温での容量維持率が高く、高温環境下での自己放電を抑制することができ、かつ高温貯蔵時の膨れを小さくできることがわかる。

【0219】これに対し、比較例18～24の二次電池は、いずれも室温並びに高温での容量維持率が実施例29～34に比べて低くなることがわかる。

【0220】（実施例35～実施例94）下記表5～表10に示す組成を有する非水溶媒に下記表5～表10に

容量維持率

45℃の環境下で1Cの電流での4.2V定電流・定電圧の3時間充電と1Cの電流での3.0V放電のサイクルを繰り返し200サイクル後の容量維持率を測定し、その結果を下記表4に併記する。

【0215】3）65℃環境下における自己放電特性  
前述した実施例1で説明したのと同様な方法で高温環境下での自己放電特性を評価し、その結果を下記表4に併記する。

【0216】4）85℃環境下に貯蔵した際の膨れ  
前述した実施例1で説明したのと同様な方法で高温環境下かつ充電状態での貯蔵による電池膨れを評価し、その結果を下記表4に併記する。

【0217】

【表4】

示す種類の電解質を下記表5～表10に示す濃度溶解させることにより、非水電解液を調製した。この非水電解液を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0221】なお、表5～表10において、VECはビニルエチレンカーボネート、ESはエチレンサルファイト、pHECはフェニルエチレンカーボネート、Crownは12-クラウン-4、Etherはテトラエチレングリコールジメチルエーテルを示す。

【0222】得られた実施例35～94の二次電池について、前述した実施例1で説明したのと同様な条件で、室温並びに45℃での容量維持率、最大放電容量、65℃環境下での貯蔵特性および85℃での膨れを測定し、

その結果を下記表5～表10に併記する。

【表5】

【0223】

表5

	非水溶媒の組成(体積%)	電解質	電解質 濃度 (mol/L)	最大 放電容量 (Ah)	容量維持率 400サイクル/ 20℃(%)	容量維持率 200サイクル/ 45℃(%)	貯蔵 特性 (day)	85℃ 貯蔵後 膨れ(%)
実施例35	25%EC, 72%BL, 2.5%PC, 0.5%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	45	56	20以上	1
実施例36	25%EC, 65%BL, 9.5%PC, 0.5%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	50	56	20以上	1
実施例37	20%EC, 60%BL, 19%PC, 1%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	40	66	20以上	1
実施例38	22%EC, 66%BL, 11.5%PC, 0.5%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	51	59	20以上	1
実施例39	25%EC, 50%BL, 24%PC, 1%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	40	62	20以上	2
実施例40	30%EC, 60%BL, 9.5%PC, 0.5%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	50	56	20以上	1
実施例41	30%EC, 60%BL, 9.9%PC, 0.1%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	70	49	15	2
実施例42	31%EC, 62%BL, 2%PC, 5%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	36	51	20以上	1
実施例43	15%EC, 50%BL, 30%PC, 5%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	35	51	20以上	2
実施例44	22%EC, 44%BL, 33.5%PC, 0.5%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	50	65	20以上	4

【0224】

表6

【表6】

	非水溶媒の組成(体積%)	電解質	電解質 濃度 (mol/L)	最大 放電容量 (Ah)	容量維持率 400サイクル/ 20℃(%)	容量維持率 200サイクル/ 45℃(%)	貯蔵 特性 (day)	85℃ 貯蔵後 膨れ(%)
実施例45	20%EC, 60%BL, 19%PC, 1%ES	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	78	55	3	1
実施例46	22%EC, 66%BL, 11.5%PC, 0.5%ES	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	78	48	3	1
実施例47	25%EC, 50%BL, 24%PC, 1%ES	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	81	57	3	2
実施例48	30%EC, 60%BL, 9.5%PC, 0.5%ES	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	80	53	3	1
実施例49	22%EC, 44%BL, 33.5%PC, 0.5%ES	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	81	57	5	4
実施例50	20%EC, 60%BL, 18%PC, 2%phEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	82	45	4	1
実施例51	22%EC, 66%BL, 11%PC, 1%phEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	75	41	4	1
実施例52	25%EC, 50%BL, 23%PC, 2%phEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	84	47	5	3
実施例53	30%EC, 60%BL, 9%PC, 1%phEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	78	40	4	1
実施例54	22%EC, 44%BL, 33%PC, 1%phEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	78	51	6	4

【0225】

【表7】



表 7

	非水溶媒の組成(体積%)	電解質	電解質 濃度 (mol/L)	最大 放電容量 (Ah)	容量維持率 400 サイクル/ 20°C(%)	容量維持率 200 サイクル/ 45°C(%)	貯蔵 特性 (day)	85°C 貯蔵後 膨れ(%)
実施例55	22%EC, 60%BL, 18%PC, 2% Crown	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	82	44	4	1
実施例56	22%EC, 66%BL, 11%PC, 1% Crown	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	78	40	4	1
実施例57	25%EC, 50%BL, 23%PC, 2% Crown	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	84	46	5	2
実施例58	30%EC, 60%BL, 9%PC, 1% Crown	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	80	38	4	1
実施例59	22%EC, 44%BL, 33%PC, 1% Crown	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	76	48	6	2
実施例60	20%EC, 60%BL, 18%PC, 2% Ether	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	81	43	5	1
実施例61	22%EC, 66%BL, 11%PC, 1% Ether	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	77	40	4	1
実施例62	25%EC, 50%BL, 23%PC, 2% Ether	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	85	45	5	2
実施例63	30%EC, 60%BL, 9%PC, 1% Ether	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	80	36	4	1
実施例64	22%EC, 44%BL, 33%PC, 1% Ether	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	79	48	6	2

【0226】  
表 8

【表 8】

	非水溶媒の組成(体積%)	電解質	電解質 濃度 (mol/L)	最大 放電容量 (Ah)	容量維持率 400 サイクル/ 20°C(%)	容量維持率 200 サイクル/ 45°C(%)	貯蔵 特性 (day)	85°C 貯蔵後 膨れ(%)
実施例65	25%EC, 72%BL, 2%PC, 0.5%VC, 0.5%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	44	61	20 以上	1
実施例66	25%EC, 65%BL, 9%PC, 0.5%VC, 0.5%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	49	61	20 以上	1
実施例67	20%EC, 60%BL, 18%PC, 1%VC, 1%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	42	68	20 以上	3
実施例68	22%EC, 66%BL, 11%PC, 0.5%VC, 0.5%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	50	62	20 以上	1
実施例69	25%EC, 50%BL, 23%PC, 1%VC, 1%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	40	69	20 以上	3
実施例70	30%EC, 60%BL, 9%PC, 0.5%VC, 0.5%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	50	61	20 以上	1
実施例71	30%EC, 60%BL, 9.8%PC, 0.1%VC, 0.1%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	78	53	20 以上	1
実施例72	31%EC, 62%BL, 2%PC, 2%VC, 3%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	37	41	20 以上	3
実施例73	15%EC, 50%BL, 30%PC, 2%VC, 3%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	37	40	20 以上	3
実施例74	22%EC, 40%BL, 33%PC, 0.5%VC, 0.5%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	48	69	20 以上	1

【0227】

【表 9】

表 9

	非水溶媒の組成(体積%)	電解質	電解質 濃度 (mol/L)	最大 放電容量 (Ah)	容量維持率 400 サイクル/ 20℃(%)	容量維持率 200 サイクル/ 45℃(%)	貯蔵 特性 (day)	85℃ 貯蔵後 膨れ(%)
実施例75	20%EC, 60%BL, 18%PC, 1%VC, 1%ES	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	79	60	8	3
実施例76	22%EC, 66%BL, 11%PC, 0.5%VC, 0.5%ES	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	80	53	5	1
実施例77	25%EC, 50%BL, 23%PC, 1%VC, 1%ES	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	81	62	8	2
実施例78	30%EC, 60%BL, 9%PC, 0.5%VC, 0.5%ES	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	80	58	5	2
実施例79	22%EC, 44%BL, 33%PC, 0.5%VC, 0.5%ES	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	81	63	6	3
実施例80	20%EC, 60%BL, 18%PC, 1%VC, 1%phEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	83	50	12	3
実施例81	22%EC, 66%BL, 11%PC, 0.5%VC, 0.5%phEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	77	45	7	1
実施例82	25%EC, 50%BL, 23%PC, 1%VC, 1%phEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	85	53	12	2
実施例83	30%EC, 60%BL, 9%PC, 0.5%VC, 0.5%phEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	81	45	7	2
実施例84	22%EC, 44%BL, 33%PC, 0.5%VC, 0.5%phEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	80	56	9	4

【0228】  
表 10

【表10】

	非水溶媒の組成(体積%)	電解質	電解質 濃度 (mol/L)	最大 放電容量 (Ah)	容量維持率 400 サイクル/ 20℃(%)	容量維持率 200 サイクル/ 45℃(%)	貯蔵 特性 (day)	85℃ 貯蔵後 膨れ(%)
実施例85	20%EC, 60%BL, 18%PC, 1%VC, 1%Crown	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	82	49	12	3
実施例86	22%EC, 66%BL, 11%PC, 0.5%VC, 0.5%Crown	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	79	45	7	1
実施例87	25%EC, 50%BL, 23%PC, 1%VC, 1%Crown	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	83	52	12	2
実施例88	30%EC, 60%BL, 9%PC, 0.5%VC, 0.5%Crown	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	80	43	7	2
実施例89	22%EC, 44%BL, 33%PC, 0.5%VC, 0.5%Crown	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	80	54	10	2
実施例90	20%EC, 60%BL, 18%PC, 1%VC, 1%Ether	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	82	47	12	3
実施例91	22%EC, 66%BL, 11%PC, 0.5%VC, 0.5%Ether	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	79	45	7	1
実施例92	25%EC, 50%BL, 23%PC, 1%VC, 1%Ether	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	84	52	12	2
実施例93	30%EC, 60%BL, 9%PC, 0.5%VC, 0.5%Ether	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	81	42	7	2
実施例94	22%EC, 44%BL, 33%PC, 0.5%VC, 0.5%Ether	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	80	55	9	3

【0229】上記表5～表10の結果を前述した表2の比較例1～11と比較することによって、非水溶媒Aまたは非水溶媒Cを含む液状非水電解質を備える実施例35～94の二次電池は、高い放電容量が得られ、室温並びに高温環境下での容量維持率が高く、高温貯蔵時の自己放電による電圧低下が抑制され、かつ高温貯蔵時の膨れを小さいことがわかる。

【0230】これに対し、比較例1～11の二次電池は、いずれも室温並びに高温での容量維持率が実施例35～94に比べて低くなることわかる。

【0231】また、実施例35の二次電池について、前記初充放電工程後、5時間以上回路を開放して十分に電位を落ち着かせた後、Ar濃度が99.9%以上、かつ露点が-50℃以下のグローブボックス内で分解し、電

極群を取り出した。前記電極群を遠沈管につめ、ジメチルスルホキシド(DMSO)-d<sub>6</sub>を加えて密封し、前記グローブボックスより取り出し、遠心分離を行った。その後、前記グローブボックス内で、前記遠沈管から前記電解液と前記DMSO-d<sub>6</sub>の混合溶液を採取した。前記混合溶媒を5mmφのNMR用試料管に0.5ml程度入れ、NMR測定を行った。前記NMR測定に用いた装置は日本電子株式会社製JNM-LA400WBであり、観測核は<sup>1</sup>H、観測周波数は400MHz、基準物質にはジメチルスルホキシド(DMSO)-d<sub>6</sub> 5(2.5ppm)の内部標準を使用した。測定温度は25℃とした。<sup>1</sup>H NMRスペクトルではECに対応するピークが4.5ppm付近、VECに対応するピークが5.2, 5.4, 6ppm付近に観測され、初充放電工程後の実施例35の二次電池に存在する非水溶媒中にVECが含まれていることを確認できた。また、前記ECのNMR積分強度に対して前記VECのNMR積分強度の比を求めたところ、非水溶媒全体に対するVECの割合が二次電池組立て前より減少していることがわかった。参考に実施例35で用いた非水電解液の<sup>1</sup>H NMR

表 11 (金属缶)

	非水溶媒の組成(体積%)	電解質	電解質濃度(mol/L)	最大放電容量(Ah)	容量維持率400サイクル/20℃(%)	容量維持率200サイクル/45℃(%)	貯蔵特性(day)	85℃貯蔵後膨れ(%)
実施例95	30%EC, 60%BL, 9.5%PC, 0.5%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	51	55	20以上	1
実施例96	30%EC, 60%BL, 9.5%PC, 0.5%ES	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	80	53	3	1
実施例97	30%EC, 60%BL, 9%PC, 1%phEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	78	41	4	1
実施例98	30%EC, 60%BL, 9%PC, 1% Crown	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	80	40	4	1
実施例99	30%EC, 60%BL, 9%PC, 1% Ether	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	79	38	4	1
実施例100	30%EC, 60%BL, 9%PC, 0.5%VC, 0.5%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	50	60	20以上	1
実施例101	30%EC, 60%BL, 9%PC, 0.5%VC, 0.5%ES	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	79	57	5	1
実施例102	30%EC, 60%BL, 9%PC, 0.5%VC, 0.5%phEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	80	46	7	1
実施例103	30%EC, 60%BL, 9%PC, 0.5%VC, 0.5% Crown	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	80	43	7	1
実施例104	30%EC, 60%BL, 9%PC, 0.5%VC, 0.5% Ether	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.52	81	43	7	1

【0236】上記表11の結果を前述した表3の比較例12~17と比較することによって、非水溶媒Aまたは非水溶媒Cを含む液状非水電解質を備える実施例95~104の二次電池は、高い放電容量が得られ、室温並びに高温環境下での容量維持率が高く、高温貯蔵時の自己放電による電圧低下が抑制され、かつ高温貯蔵時の膨れを小さくできることがわかる。

【0237】これに対し、比較例12~17の二次電池は、いずれも室温並びに高温での容量維持率が実施例95~104に比べて低くなることがわかる。

スペクトルを図3に示す。

【0232】(実施例95~104) 下記表11に示す組成を有する非水溶媒に下記表11に示す種類の電解質を下記表11に示す濃度溶解させることにより、非水電解液を調製した。この非水電解液を用いること以外は、前述した実施例23と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0233】なお、表11において、VECはビニルエチレンカーボネート、ESはエチレンサルファイト、phECはフェニルエチレンカーボネート、Crownは12-クラウン-4、Etherはテトラエチレングリコールジメチルエーテルを示す。

【0234】得られた実施例95~104の二次電池について、前述した実施例1で説明したのと同様な条件で、室温並びに45℃での容量維持率、最大放電容量、65℃環境下での貯蔵特性および85℃での膨れを測定し、その結果を下記表11に併記する。

【0235】

【表11】

【0238】(実施例105~124) 下記表12~13に示す組成を有する非水溶媒に下記表12~表13に示す種類の電解質を下記表12~表13に示す濃度溶解させることにより、非水電解液を調製した。この非水電解液を用いること以外は、前述した実施例29と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0239】なお、表12~表13において、VECはビニルエチレンカーボネート、ESはエチレンサルファイト、phECはフェニルエチレンカーボネート、Crownは12-クラウン-4、Etherはテトラエチ

レングリコールジメチルエーテルを示す。

【0240】得られた実施例105～124の二次電池について、前述した実施例29で説明したのと同様な条件で、室温並びに45℃での容量維持率、最大放電容

量、65℃環境下での貯蔵特性および85℃での膨れを測定し、その結果を下記表12～表13に併記する。

【0241】

【表12】

表12 (ゲル状非水電解質)

	非水溶媒の組成(体積%)	電解質	電解質濃度(mol/L)	最大放電容量(Ah)	容量維持率300サイクル/20℃(%)	容量維持率200サイクル/45℃(%)	貯蔵特性(day)	85℃貯蔵後膨れ(%)
実施例105	25%EC, 50%BL, 24%PC, 1%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	35	56	20以上	1
実施例106	30%EC, 60%BL, 9.5%PC, 0.5%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	47	50	20以上	1
実施例107	25%EC, 50%BL, 24%PC, 1%ES	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	78	52	4	1
実施例108	30%EC, 60%BL, 9.5%PC, 0.5%ES	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	77	47	4	1
実施例109	25%EC, 50%BL, 23%PC, 2%phEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	82	42	6	1
実施例110	30%EC, 60%BL, 9%PC, 1%phEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	75	38	5	1
実施例111	25%EC, 50%BL, 23%PC, 2% Crown	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	81	43	6	1
実施例112	30%EC, 60%BL, 9%PC, 1% Crown	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	78	35	5	1
実施例113	25%EC, 50%BL, 23%PC, 2% Ether	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	82	40	6	1
実施例114	30%EC, 60%BL, 9%PC, 1% Ether	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	78	33	5	1

【0242】

表13 (ゲル状非水電解質)

【表13】

	非水溶媒の組成(体積%)	電解質	電解質濃度(mol/L)	最大放電容量(Ah)	容量維持率300サイクル/20℃(%)	容量維持率200サイクル/45℃(%)	貯蔵特性(day)	85℃貯蔵後膨れ(%)
実施例115	25%EC, 50%BL, 23%PC, 1%VC, 1%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	37	65	20以上	1
実施例116	30%EC, 60%BL, 9%PC, 0.5%VC, 0.5%VEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	47	57	20以上	1
実施例117	25%EC, 50%BL, 23%PC, 1%VC, 1%ES	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	78	56	9	2
実施例118	30%EC, 60%BL, 9%PC, 0.5%VC, 0.5%ES	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	78	51	6	1
実施例119	25%EC, 50%BL, 23%PC, 1%VC, 1%phEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	82	48	13	2
実施例120	30%EC, 60%BL, 9%PC, 0.5%VC, 0.5%phEC	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	78	40	8	1
実施例121	25%EC, 50%BL, 23%PC, 1%VC, 1% Crown	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	80	48	13	1
実施例122	30%EC, 60%BL, 9%PC, 0.5%VC, 0.5% Crown	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	78	39	8	1
実施例123	25%EC, 50%BL, 23%PC, 1%VC, 1% Ether	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	81	47	13	1
実施例124	30%EC, 60%BL, 9%PC, 0.5%VC, 0.5% Ether	LiBF <sub>4</sub>	1.5	0.42	79	38	8	1

【0243】上記表12～表13の結果を前述した表4の比較例18～24と比較することによって、非水溶媒Aまたは非水溶媒Cを含むゲル状非水電解質を備える実施例105～124の二次電池は、高い放電容量が得られ、室温並びに高温環境下での容量維持率が高く、高温

貯蔵時の自己放電による電圧低下が抑制され、かつ高温貯蔵時の膨れが小さいことがわかる。

【0244】これに対し、比較例18～24の二次電池は、いずれも室温並びに高温での容量維持率が実施例105～124に比べて低くなることわかる。

## 【0245】

【発明の効果】以上詳述したように本発明に係る非水電解質及び非水電解質二次電池によれば、高温貯蔵時及び初充放電工程時のガス発生を抑制して外装材が膨れるのを抑えることができ、高温環境下での自己放電を抑制することができる等、かつ常温並びに高温でのサイクル寿命を向上することができる等の顕著な効果を奏する。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる非水電解質二次電池の一例である薄型リチウムイオン二次電池を示す断面図。

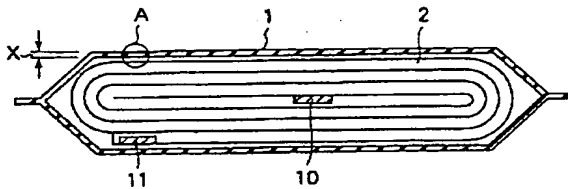
【図2】図1のA部を示す拡大断面図。

【図3】実施例35の薄型非水電解質二次電池の非水電解液の $^1\text{H}$ NMRスペクトルを示す特性図。

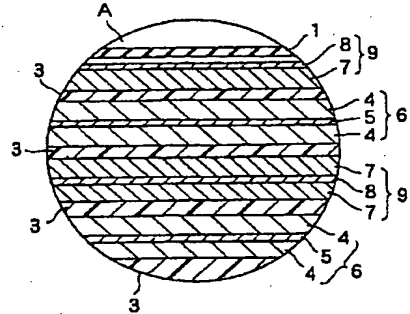
## 【符号の説明】

- 1…外装材、
- 2…電極群、
- 3…セパレータ、
- 4…正極層、
- 5…正極集電体、
- 6…正極、
- 7…負極層、
- 8…負極集電体、
- 9…負極、
- 10…正極端子、
- 11…負極端子。

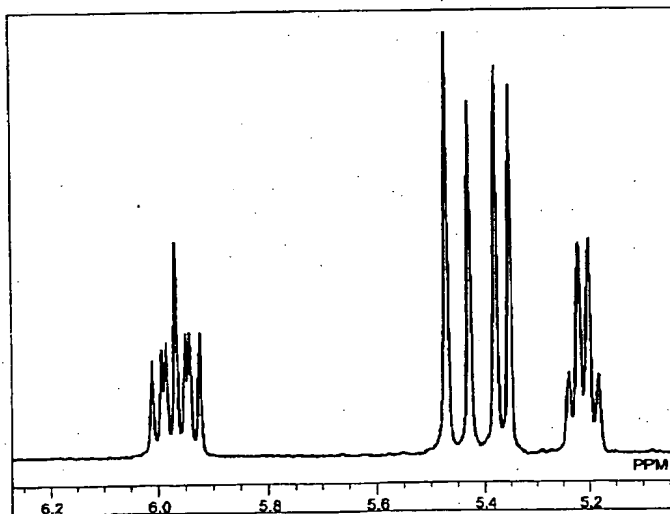
【図1】



【図2】



【図3】



## フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 麻子  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 門馬 旬  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 小口 雅之  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 加藤 真琴  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 長谷部 裕之  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

Fターム(参考) 5H011 AA01 CC02 CC06 CC08 DD01  
DD14 KK01 KK02

5H024 AA01 AA03 AA07 AA11 CC04  
CC12 DD01 FF34 HH01 HH13

5H029 AJ04 AJ05 AJ07 AK02 AK03  
AK05 AL02 AL03 AL04 AL06  
AL07 AL11 AM02 AM03 AM04  
AM05 AM07 AM16 BJ03 BJ14  
DJ02 DJ04 EJ04 EJ12 HJ00  
HJ04